THE UNIVERSITY
OF ILLINOIS
LIBRARY

505
MON
v.16

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

TROISIÈME SÉRIE — TOME IV

SEIZIÈME VOLUME DE LA COLLECTION

PARIS. — TYPOGRAPHIE ET LITHOGRAPHIE DE Ves RENOU, MAULDE, ET COCK
144, RUE DE RIVOLI, 144

LE

MONITEUR SCIENTIFIQUE

JOURNAL

DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES

Compte-rendu des Académies et Sociétés savantes
et Revue des progrès accomplis dans les Sciences mathématiques, physiques et naturelles

TRAVAUX PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

REVUE DES INVENTIONS NOUVELLES ET INDUSTRIE MANUFACTURIÈRE

DES ARTS CHIMIQUES

JOURNAL FONDÉ ET DIRIGÉ

Par le Dr QUESNEVILLE

TOME SEIZIÈME

DE LA COLLECTION

FORMANT L'ANNÉE 1874

TROISIÈME SÉRIE — TOME IV

PARIS

CHEZ M. QUESNEVILLE, RÉDACTEUR-PROPRIÉTAIRE

12, RUE DE BUCI, 12

UNIVERSITY OF ILLINOIS
LIBRARY
URBANA

MON
v.16

TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

CONTENUES DANS LE TOME XVI DU MONITEUR SCIENTIFIQUE

FORMANT L'ANNÉE 1874

A

Abaissement probable du débit des eaux courantes du bassin de la Seine dans l'été et l'automne de 1874, par Belgrand et Lemoine, livr. 391, juillet, p. 670.

Absorption des gaz par les fils de fer recuits, etc., par Sevoz, livr. 396, décembre, p. 1079.

Acetnaphtylène, par Blumenthal, livr. 396, décembre, p. 1125.

Acétone. — Action de l'ammoniaque, par OEchsner et Pabst, livr. 389, mai, p. 394.

Acétones aromatiques. — Décomposition de quelques acécétones aromatiques, au moyen de la chaux sodée, par S. Grucarevic et V. Merz, livr. 385, janvier, p. 36.

Acétones de la série aromatique (kétones) et les chlorures acides, par S. Grucarevic et V. Merz, livr. 385, janvier, p. 34.

Acétylène liquéfié et solidifié sous l'influence de l'effluve électrique, par P. et A. Thenard, livr. 387, mars, p. 265. — Observations de Berthelot, *ibid.* — Dumas montre le tube où l'acétylène s'est condensé, *ibid.*, p. 269.

Acide β benzoylbenzoïque. — Sa transformation en anthraquinone, livr. 392, août, p. 754.

Acide bibromo-succinique. — Action du brome, par Edm. Bourgouin, livr. 390, juin, p. 553.

Acide chromique. — Sa combinaison avec la laine et la soie, par Jacquemin, livr. 394, octobre, p. 936. — Réclamation de Chevreul, *ibid.*

Acide dioxymaléique. — Préparation et propriétés, par E. Bourgoin, livr. 396, décembre, p. 1085.

Acide fluoxyborique, par A. Basarow, livr. 391, juillet, p. 677.

Acide hypochloreux. — Sa détermination en présence du chlore, de l'acide chloreux et de l'acide chlorique, par W. Wolters, livr. 386, février, p. 109.

Acide orthotoluylique. — Son oxydation en acide phtalique, livr. 396, décembre, p. 1124.

Acide oxalique. — Sa préparation au moyen de la sciure de bois, du son et du lignose, par William Thorn, livr. 386, février, p. 99.

Acide phénique. — Son efficacité en injections dans la vessie contre les cas de cystite et d'urines ammoniacales, par le docteur Déclat, livr. 387, mars, p. 268. — Action de l'oxyde de plomb à une haute température, par Behr et Van Dorp, livr. 391, juillet, p. 638. — Son action sur les bois pour les conserver, livr. 392, août, p. 769.

Acide phénylène oxaminique, par Klusemann, livr. 396, décembre, p. 1130.

Acide phosphorique. — Son dosage, par Ferdinand Jean, livr. 390, juin, p. 561. — Son dosage dans le guano de Baker et autres matières analogues, par le docteur Gilbert, de Hambourg, livr. 391, juillet, p. 609.

Acide phtalique. — Nouveau mode de formation, livr. 396, décembre, p. 1128.

Acide prussique. — Sa recherche au point de vue de la médecine légale, par Henry Struve, livr. 390, juin, p. 538.

Acide salicylique. — Brevet pour l'obtenir par synthèse, par H. Kolbe, livr. 392, août, p. 783. — Mémoire complet, du même, sur l'étude qui a donné lieu au brevet et sur les propriétés non connues de cet acide, et son emploi probable en médecine, etc., etc., livr. 393, septembre, p. 833.

Acide succinique. — Sa solubilité dans l'eau à diverses températures, par E. Bourgoin, livr. 386, février, p. 142.

Acide sulfo-anthraquinonique. — Sa synthèse, par C. Liebermann, livr. 394, octobre, p. 914.

Acide sulfureux gazeux. — Son dosage dans les chambres de plomb, par Gabriel Pouchet, livr. 393, septembre, p. 872.

Acide sulfurique. — Son titrage et moyen de doser ses impuretés pour le commerce, par G. Pouchet, livr. 394, octobre, p. 945.

Acides nitroliques. — Suite des mémoires sur les dérivés nitrés de la série grasse, par V. Meyer et J. Locher, livr. 394, octobre, p. 909.

Acides sulfo-naphtoïques, par Battershall, livr. 388, avril, p. 377.

Acides volatils du vin, par Duclaux, livr. 390, juin, p. 556.

Action de la chaleur sur le méthyldiphénylamine, par C. Græbe, livr. 387, mars, p. 253.

Action de la chaleur sur les carbures isomères de l'anthracène et leurs hydrures, par E. Barbier, livr. 372, août, p. 769 et 778.

Action de l'acide nitreux sur la diméthylaniline et recherches sur le nitrosophénol, par A. Bayer et H. Caro, livr. 394, octobre, p. 913.

Action de l'acide nitreux sur la phloroglucine, par R. Benedikt, livr. 391, juillet, p. 637.

Action de l'acide nitreux sur les phénols, par C. Liebermann, livr. 391, juillet, p. 635 et 643.

Action de l'acide nitreux sur l'éthylaniline, par P. Griess, livr. 391, juillet, p. 635 et 643.

Action de l'acide nitreux sur l'orcine, par P. Weselsky, livr. 391, juillet, p. 636.

Action de l'acide nitrique sur la paraffine, par G. Pouchet, livr. 393, septembre, p. 866.

Action de l'ammoniaque sur l'acétone, par Achsner et Pabst, livr. 389, mai, p. 394.

Action de l'eau de savon sur les métaux incandescents, par Barrett, livr. 385, janvier, p. 91.

Action de l'eau sur le plomb laminé, par H. Marais, livr. 386, février, p. 129 ; — par Bobierre, livr. 387, mars, p. 269 ; — par Besnou, *ibid.*, p. 270 ; — par Balard, *ibid.*, p. 275 ; — par Mayençon et Bergeret, *ibid.*, p. 279.

Action de l'eau sur les métaux alcalins (Expérience de cours), livr. 391, juillet, p. 646.

Action de l'électricité sur les gaz, par B.-C. Brodie. — Sur l'oxygène, livr. 385 et 386, janvier, p. 7, et février, p. 147. — Sur l'acide carbonique, livr. 393, septembre, p. 787.

Action de l'hydrogène sulfuré sur le chloral hydraté, par G. Wyss, livr. 388, avril, p. 321.

309389

Action de l'oxyde de plomb à une température élevée sur l'acide phénique, par Arno Behr et Van Dorp, livr. 391, juillet, p. 638.

Action des alcalis sur les nitramines, par P. Wagner, livr. 387, mars, p. 257.

Action des rayons différemment réfrangibles sur l'iodure et le bromure d'argent, etc., par Edm. Becquerel, livr. 399, septembre, p. 851.

Action des sels des acides biliaires sur les animaux, par Feltz et Ritter, livr. 392, août, p. 778.

Action du bioxyde de cuivre sur l'éther, par A. Guérout, livr. 373, septembre, p. 854.

Action du brome sur l'éthylate de sodium, par E. Sell et H. Salzmann, livr. 391, juillet, p. 642. — Sur l'alizarine, par W.-H. Perkin, livr. 393, septembre, p. 847.

Action du chloral sur l'albumine, par Personne, livr. 386, février, p. 136; — par Byasson, livr. 388, avril, p. 362. — Son action pour obtenir l'anesthésie injectée dans les veines, par le docteur Oré, livr. 387, mars, p. 282; livr. 388, avril, p. 360; livr. 394, octobre, p. 937.

Action du chloral sur le sang, par Feltz et Ritter, livr. 393, septembre, p. 857.

Action du chlorure de zinc sur la codéine, par Wrigt, livr. 393, septembre, p. 843.

Action du chlorure de zinc sur le papier, livr. 388, avril, p. 381.

Action du gaz de la houille sur le caoutchouc, livr. 385, janvier, p. 91.

Action du soufre sur le benzoate de baryte, par Br. Radziszewski et A. Sokolowki, livr. 391, juillet, p. 634.

Action exercée par les terres sur les gaz insecticides, par P. Rohart, livr. 394, octobre, p. 938.

Action exercée par un électro-aimant sur les spectres des gaz raréfiés, traversés par des décharges électriques, par J. Chautard, livr. 396, décembre, p. 1089.

Action toxique particulière exercée à distance par le colchique d'automne, au moment de la floraison, par Isidore Pierre, livr. 394, octobre, p. 941.

Aimant. — Manière dont il est constitué, par J. Jamin, livr. 391, juillet, p. 667.

Albuminoïdes (Matières). — Recherches sur leur isomérie, par A. Béchamp, livr. 386, février, p. 128.

Alcaloïdes des quinquinas et de l'opium. — Leur Exposition à Vienne, livr. 396, décembre, p. 1095.

Alcool méthylique. — Son dosage dans l'esprit de bois du commerce, par G. Kroel, livr. 385, janvier, p. 38.

Alcool. — Son dosage dans l'eau, les vins et les liqueurs sucrées, par Salleron, livr. 390, juin, p. 553.

Alcools contenus dans les eaux sûres des amidonniers et dans les produits de la fermentation butyrique du glucose, par G. Bouchardat, livr. 390, juin, p. 553.

Alcools (Les) du silex et du quartz, par Emerson Reynolds, livr. 386, février, p. 125.

Aldéhyde monochlorée. — Sa combinaison avec la benzine, par E. Hepp, livr. 387, mars, p. 253.

Aldéhyde ordinaire. — Action de la chaleur, par Berthelot, livr. 396, décembre, p. 1088.

Algérie. — Son Exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 741.

Alizarine. — Action du brome sur ce corps, par Perkin, livr. 393, septembre, p. 847.

Alizarine artificielle. — Sa préparation en grand, par Otto, livr. 396, décembre, p. 1131.

Allemagne. — Son Exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 417; livr. 396, décembre, p. 1094.

Alliage de plomb et d'étain. — Détermination du point de fusion, par R. Gnehem, livr. 389, mai, p. 424.

Alliage inaltérable à l'air. — Brevet, livr. 388, avril, p. 381.

Alliage métallique, dit la *lutécine* ou *métal parisien*, et ses diverses applications. — Brevet, livr. 388, avril, p. 381.

Altération des cours d'eau par les impuretés des fabriques et des villes. — Moyen d'y remédier, par Fischer, livr. 389, mai, p. 449. — Même sujet, par A. Gérardin. — Rapport au ministre, livr. 391, juillet, p. 677.

Alun de chrome. — Sa préparation, livr. 393, septembre, p. 874.

Amendement de la vigne. — Efficacité de la méthode de submersion en Crimée, par Boutin, livr. 393, septembre, p. 850.

Amérique du Nord. — Son Exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 504.

Amérique du Sud. — Son Exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 739.

Amidon. — Ses produits de transformation, par Cornelius O'Sullivan, livr. 387, mars, p. 210.

Ammoniaque de l'air. — Son absorption par les végétaux, par Th. Schlesing, livr. 391, juillet, p. 677.

Ammoniémie ou formation de l'ammoniaque dans les urines, par Feltz et Ritter, livr. 389, mai, p. 392.

Analyse de l'eau. — Appréciation des méthodes employées, par F. Tiemann, livr. 387, mars, p. 199.

Angleterre. — Son Exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 405.

Anilines substituées. — Action de l'acide sulfurique, par G. Smith, livr. 396, décembre, p. 1123.

Anthracène. — Son dosage par E. Luck, livr. 385, janvier, p. 37. — Sa constitution, par Arno Behr et W.-A. Van Dorp, livr. 387, mars, p. 259. — Conférence sur la distillation du goudron pour l'obtenir et moyen d'en reconnaître la pureté, par F. Versmann, livr. 389, mai, p. 433. — Une source nouvelle dans les lignites, livr. 393, septembre, p. 876.

Apomorphine. — Son action physiologique, par David, livr. 394, octobre, p. 937.

Appareil circulatoire des oursins, par Ed. Perrier, livr. 396, décembre, p. 1089.

Appareil pour enregistrer la direction des nuages, par H. de Parville, livr. 388, avril, p. 360.

Appareil pour empêcher les pertes par projection pendant la concentration des liquides, par A. Gawalovski, livr. 395, novembre, p. 1022.

Appareil pour le dégagement des gaz, par Woodwvard, livr. 395, novembre, p. 1022.

Appareil pour les évaporations à siccité, par Wolcott (Gibbs), livr. 395, novembre, p. 1025.

Appareil pour prendre les densités des liquides, par J.-B. Hannay, livr. 395, novembre, p. 1020.

Arrachage des vignes. — Objections à ce procédé pour la destruction du Phylloxera, par Naudin, livr. 393, septembre, p. 852.

Arsenic. — Sa recherche qualitative dans les substances organiques et inorganiques, par Mayençon et Bergeret, livr. 392, août, p. 778.

Ascension en ballon exécutée en Russie, par Bunelle, livr. 386, février, p. 133. — Rapport de Janssen sur celle de Crocé-Spinelli, livr. 389, mai, p. 400.

Association française. — Session de Bordeaux, livr. 391, juillet, p. 604.

Autriche et Hongrie. — Son Exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 418.

Autriche. — Son Exposition à Vienne, livr. 396, décembre, p. 1096.

Azote. — Recherches de Berthelot, livr. 385, janvier, p. 80 ; livr. 386, février, p. 135-138 ; livr. 387, mars, p. 262.

B

Bambou. — Poison dangereux employé à Java, livr. 387, mars, p. 286.

Barreau d'acier. — Profondeur de la couche aimantée, par J. Jamin, livr. 390, juin, p. 559.

Bassin de la Seine. — Son service hydrométrique, par Belgrand et Lemoine, livr. 389, mai, p. 393.

Benzoate de baryte. — Action du soufre, par Br. Radziszowski et A. Sokolowski, livr. 391, juillet, p. 634.

Benzyltoluol. — Produits secondaires dans sa préparation, livr. 396, décembre, p. 1129.

Betterave. — Distribution du sucre et de principes minéraux dans cette racine, par Violette, livr. 396, décembre, p. 1076.

Beurre artificiel. — Sa fabrication aux États-Unis, livr. 392, août, p. 736.

Beurre préparé avec des graisses, livr. 392, août, p. 736. — Raffinage et épuration du beurre, p. 738 — Composition pour colorer le beurre, *ibid.*

Bière. — Étude par Pasteur. — Nouveau procédé pour la rendre inaltérable, livr. 387, mars, p. 225. — Recherche des corps amers étrangers, par Kubieki, livr. 389, mai, p. 425. — Leçons sur sa fabrication considérée au point de vue chimique, par le docteur Graham, livr. 390-391-392-393, juin, p. 531 ; juillet, p. 618 ; août, p. 757 ; octobre, p. 899 ; livr. 396, décembre, p. 1104.

Bières et malts. — Analyse de celles exposées au pavillon du Progrès, par C. Mène, livr. 392, août, p. 776.

Bismuth. — Sur un gisement découvert en France, par Ad. Carnot, livr. 386, février, p. 140. — Sa métallurgie, par Valenciennes, livr. 386, février, p. 185.

Blanchiment des tissus de laine. — Observations, par J. Persoz, livr. 393, septembre, p. 862.

Bleu égyptien, par de Fontenay, livr. 389, mai, p. 394.

Bleus de diphénylamine et de méthyldiphénylamine. — Essais de différents réactifs par Bibanow, de Susdal (Russie), livr. 390, juin, p. 514.

Bois. — Nouveau procédé de conservation, par A. Hatzfield, livr. 389, mai, p. 491.

Borax octaédrique. — Conditions de sa formation, par Gernez, livr. 386, février, p. 134 ; livr. 395, novembre, p. 1011.

Boussole circulaire de Duchemin, livr. 388, avril, p. 359 ; livr. 394, octobre, p. 974 ; livr. 395, novembre, p. 1016. — Note de Muller sur une lettre de La Hire mentionnant une boussole semblable, livr. 396, décembre, p. 1083. — Réponse de Duchemin, p. 1086 à 1088.

Boussole sphérique du même, livr. 389, mai, p. 490.

Brevet d'invention. — Sur la transformation du toluène en orcine et orcéine, par Vogt et Hennuyer, livr. 390, juin, p. 591.

Brevets d'invention. — Sur la fabrication de l'alizarine artificielle, par Meister Lucius et Bruning. — Pour un procédé de traitement du sulfate de soude et utilisation de ses dérivés, par la Société de Saint-Gobain, livr. 391, juillet, p. 688.

Brevets d'invention. — Pour la production de l'acide salycilique, ainsi que des acides isomériques et homologues par l'influence de l'acide carbonique sur les phénols et les cressols ou sur le mélange des deux derniers, en présence d'alcalis et de terres alcalines, par L. Kolbe, livr. 392, août, p. 783. — Méthode de fabrication d'alizarine et d'isopurpurine, par Gustave Auerbach et Théodore Gessert, *ibid.*

Brevets d'invention. — Pour la désargentation du plomb, par la Compagnie générale des Mines de Gênes, livr. 393, septembre, p. 877. — Pour la conservation des substances alimentaires, par Paul Bert, *ibid.*, p. 878.

Brevet d'invention pour la préparation de matières lubrifiantes, pour machines, wagons, voitures, par J. Persoz, livr. 394, octobre, p. 975.

Brevet pour la préparation des matières colorantes bleues dérivées de la méthyldiphénylamine, etc., par Ch. Girard, livr. 395, novembre, p. 1069.

Brevet pour la préparation de la purpurine artificielle, par De Lalande ; livr. 396, décembre, p. 1149.

Bromnitronaphtol, par Rud. Biedermann, et L. Remmers, livr. 391, juillet, p. 642.

Bromure d'acétylène (Per). — Son isomérie avec l'hydrure d'éthylène tétrabromé, par Bourgoin, livr. 396, décembre, p. 1080.

Bronzes de la Chine et du Japon à patine foncée, par H. Morin, livr. 389, mai, p. 389.

C

Caerulignon. — Nouvelle substance trouvée dans l'esprit de bois, par Liebermann. — Note de W. Hofmann, livr. 387, mars, p. 258.

Café. — Recherches sur les conditions présentes de sa culture, sur son commerce, sur la façon dont il est traité et sur sa consommation dans le Royaume-Uni de la Grande-Bretagne, par W. Branson, livr. 391, juillet, p. 626.

Caféine dans le thé. — Procédé pour la doser, par R. Weyrich, livr. 395, novembre, p. 1013.

Calcul intestinal d'esturgeon renfermant de la lithine, livr. 392, août, p. 774.

Calédonie (La Nouvelle-) et Taïti. — Leur Exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 742.

Canadol. — Sa signification, livr. 387, mars, p. 287.

Candidats pour la section de botanique, livr. 392, août, p. 770.

Caoutchouc. — Action qu'exerce sur lui le gaz de la houille, livr. 385, janvier, p. 74.

Cap de Bonne-Espérance. — Son Exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 740.

Carbodi phœnylimide, par W. Weith, livr. 387, mars, p. 261.

Carbonyles. — Nouvelle classe de composés organiques et sur la fonction véritable du camphre ordinaire, par Berthelot, livr. 396, décembre, p. 1088.

Caséine et albumine. — Sur quelques particularités de leur histoire, par Béchamp, livr. 391, juillet, p. 672.

Ceylan. — Son Exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 740.

Chanvre indien. — Ses effets, par A. Naquet, livr. 386, février, p. 131.

Charbon de sucre. — Sa dureté et sa densité, par Em. Monier, livr. 387, mars, p. 276.

Charbons décolorants et leur production artificielle, par Melsens, livr. 393, septembre, p. 858.

Chaux. — Son dosage dans les eaux météoriques, par Marié Davy, livr. 389, mai, p. 399.

Chimie céleste. — Conférence de Norman Lockyer, livr. 392, août, p. 705.

Chimie physiologique, par Ch. Blondeau, livr. 336, février, p. 170.

Chloral. — Action de l'hydrogène sulfuré, par G. Wyss, livr. 388, avril, p. 321.

Chloral en injection dans les veines pour procurer l'anesthésie, par le docteur Oré, livr. 387, mars, p. 282 ; livr. 388, avril, p. 362 ; livr. 394, p. 937.

Chloral. — Faits pour servir à sa connaissance, par O. Wallach, livr. 395, novembre, p. 1024.

Chloral. — Sa combinaison avec les matières albuminoïdes, par Personne, livr. 386, février, p. 136. — *Id.*, par Byasson, livr. 388, avril, p. 362.

Chloral. — Son action sur le sang, par Feltz et Ritter, livr. 393, septembre, p. 857.

Chlore. — Recherches expérimentales sur le procédé Deacon pour sa fabrication, livr. 393, septembre, p. 804. — Observations sur ce procédé, par Hasenclever, p. 813. — *Id.*, par Lamy, p. 813. — Conférence de Weldon, sur sa fabrication économique par la régénération des liqueurs de manganèse, livr. 394, octobre, p. 891.

Chlorhydrate d'amylamine. — Son action physiologique et thérapeutique, par Dujardin, livr. 385, janvier, p. 74.

Chlorhydrate de narcéine. — Étude, par C.-R.-A. Wrigtt, livr. 393, septembre, p. 845.

Chlorobromacétone, par Albert Theogarjen, livr. 385, janvier, p. 36.

Chlorure de chaux. — Études critiques pour servir à sa connaissance, par E. Ricelers et S. Junker, livr. 388, avril, p. 349. — Critique de ce mémoire, par E. K., livr. 392, août, p. 725. — Réponse à cette critique, par R. et J., *ibid.*, p, 729. — Mémoire de Gœpner dont il est ici question, livr. 384, décembre 1873, p. 1074.

Choc. — Chaleur développée. — Sa répartition, par Tresca, livr. 391, juillet, p. 677.

Choléra. — De l'ammoniaque et du phénate d'ammoniaque dans son traitement, livr. 391, juillet, p. 667.

Choléra. — Son mode de contagion, par Pellarin, livr. 391, juillet, p. 673.

Chronomètres et montres. — Nouveau spiral réglant, par Phillips, livr. 388, avril, p. 263.

Coaltar de Petit. — Essais de Mouillefer et Rommier, livr. 395, novembre, p. 1057.

Cochinchine. — Son Exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 742.

Codéine. — Action du chlorure de zinc, par Wright, livr. 393, septembre, p. 843.

Colchique d'automne. — Action toxique particulière exercée à distance au moment de la floraison, par Isid. Pierre, livr. 394, octobre, p. 941.

Colonies françaises. — Leur Exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 741 et 742.

Combustion au sein de l'organisme animal. — Expériences pour les expliquer, par Schutzenberger, livr. 389, mai, p. 399.

Commission du passage de Vénus. — Son départ très-prochain, livr. 391, juillet, p. 677.

Composés nitrés de la série grasse, par Victor Meyer, livr. 387, mars, p. 254. — *Id.*, livr. 391, juillet, p. 639.

Comptes-rendus des mémoires publiés dans le *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, livr. 385, janvier, p. 34 ; livr. 387, mars, p. 252 ; livr. 388, avril, p. 371 ; livr. 391, juillet, p. 634 ; livr. 392, août, p. 754 ; livr, 394, octobre, p. 909.

Condensation magnétique dans le fer doux, par A. Lallemand, livr. 396, décembre, p. 1075.

Coniférine et sa transformation en vanilline, par F. Tiemann et With-Haarmann, livr. 390, juin, p. 562 et 577.

Conservation des bois, par Hatzfeld, livr. 389, mai, p. 491. — *Id.*, par Hubert, livr. 390, juin, p. 551.

Conservation des fruits, livr. 392, août, p. 782.

Conservation des viandes, par L. Georges, livr. 396, décembre, p. 1091.

Corps explosibles. — Étude sur leurs propriétés, par Abel, livr. 391, juillet, p. 595.

Couleur des fleurs. — Procédé pour les changer, par Hucghe, livr. 392, août, p. 782.

Crémation des cadavres, par le docteur Réclam, livr. 389, mai, p. 484 ; livr. 394, octobre, p. 974.

Crémation des cadavres, par sir Henry Thompson, livr. 394, octobre, p. 883.

Cressol. — Matière colorante jaune qui en dérive, par Wichelhaus, livr. 388, avril, p. 376.

Cyanine. — Essai de divers réactifs, livr. 390, juin, p. 514.

D

Danemark. — Son Exposition à Vienne, livr. 396, décembre, p. 1096.

Densité des vapeurs. — Procédé Croullebois, livr. 387, mars, p. 281.

Densité des vapeurs. — Procédé Dulong inédit, livr. 388, avril, p. 358.

Densité des vapeurs. — Réponse de Croullebois aux critiques qui lui ont été faites, livr. 389, mai, p. 384.

Dérivés de la glycérine, par Ernst Brackebusch, livr. 385, janvier, p. 37.

Dérivés du diphényle, par G. Schultz, livr. 387, mars, p. 256.

Dérivés du diphényle, par A. Osten, livr. 388, avril, p. 375.

Désinfectant et purifiant perfectionné, par W. Crookes, livr. 386, février, p. 192.

Détermination qualitative et quantitative de l'acide hypochloreux en présence du chlore, de l'acide chloreux et de l'acide chlorique, par W. Wolters, livr. 386, février, p. 109.

Dialyse du silico-aluminate de soude, par H. Le Chatelier, livr. 390, juin, p. 549.

Diapasons. — Sur les lois du mouvement vibratoire, par Mercadier, livr. 396, décembre, p. 1084.

Digitaline cristallisée. — Anciens et nouveaux procédés de Nativelle, et rapport de Buignet sur le prix Orfila, livr. 393, septembre, p. 822.

Diphénylamine. — Sur quelques dérivés nouveaux, par V. Merz et W. Weith, livr. 387, mars, p. 252.

Diphényle. — Sur ses dérivés, par G. Schultz, livr. 387, mars, p. 256. — *Id.*, par A. Osten, livr. 388, avril, p. 375.

Diphényléthane, par Guido Goldschmiedt, livr. 387, mars, p. 258.

Disposition simple pour filtrer à chaud, par A. Horvalt, livr. 395, novembre, p. 1021.

Dissociation cristalline, par Favre et Valson, livr. 388, avril, p. 363.

Dissociation des sels hydratés. — Réclamation de Debray contre Wiedemann, livr. 396, décembre, p. 1075.

Dissolution. — Recherches, par Berthelot, livr. 392, août, p. 768.

Dosage de l'acide nitreux dans l'eau potable, par F. Fischer, livr. 396, décembre, p. 1100.

Dosage de l'acide phosphorique dans le guano de Baker et autres matières analogues, par le docteur Gilbert, de Hambourg, livr. 391, juillet, p. 609.

Dosage de l'acide phosphorique dans les engrais, les os, les noirs, les phosphates-guanos, etc., et les superphosphates, par G. Pouchet, livr. 395, novembre, p. 1061.

Dosage de l'acide sulfureux et des gaz des chambres de plomb, par G. Pouchet, livr. 393, septembre, p. 872.

Dosage de l'alcool dans l'eau, les vins et les liqueurs sucrées, par Salleron, livr. 390, juin, p. 555.

Dosage de l'alcool des vins. — Nouveau procédé par Duclaux, livr. 389, mai, p. 397.

Dosage de l'alcool méthylique dans l'esprit de bois du commerce, par G. Krell, livr. 385, janvier, p. 38.

Dosage de l'anthracène, par E. Luck, livr. 385, janvier, p. 37. — *Id.*, par F. Versmann, livr. 389, mai, p. 433.

Dosage de l'oxygène contenu dans le sang, par Schutzenberger et Ch. Risler, livr. 385, janvier, p. 62.

Dosage du cuivre par les liqueurs titrées, par P. Lagrange, livr. 395, novembre, p. 1057; livr. 396, décembre, p. 1143.

Dosage du plomb dans les minerais, par Julius Lowe, livr. 388, avril, p. 379.

Dosage du sucre au moyen du fer, par Edmond Riffard, livr. 385, janvier, p. 83.

Dosage et proportion de l'urée dans le sang, par Grehant, livr. 385, janvier, p. 65.

Drogues et matières premières pour la pharmacie et l'industrie chimique à l'Exposition de Vienne, livr. 391, juillet, p. 681.

Dynamite. — Son application au brisement des pièces d'artillerie en fonte, par Champion, livr. 385, janvier, p. 85.

Dynamite. — Monographie du capitaine Fritsch, livr. 388, avril, p. 363.

E

Eau. — Appréciation des méthodes pour analyser l'eau, par F. Tiemann, livr. 387, mars, p. 199.

Eau de laitue distillée. — Présence du plomb, livr. 387, mars, p. 272.

Eau. — De sa purification et de l'action de l'éponge de fer sur l'eau impure, par le docteur G. Bischof, livr. 385, janvier, p. 49.

Eau. — Son action sur le plomb (Voyez Action de l'eau sur le plomb).

Eaux acides qui prennent naissance dans les volcans des Cordillières, par Boussingault, livr. 387, mars, p. 277. — *Id.*, livr. 388, avril, p. 360.

Eaux de Luchon. — Sur la nature de leur principe sulfureux, par Garrigou, livr. 395, novembre, p. 1055.

Eaux de puits. — Leur insalubrité, par le docteur Decaisne, livr. 385, janvier, p. 49.

Eaux potables. — De leur essai, par le docteur Ferdinand Fischer, livr. 385, janvier, p. 40.

Ébullioscope Vidal. — Note de E. Malligand et de Mlle E. Brossard-Vidal, livr. 391, juillet, p. 667.

Écaille de tortue artificielle, livr. 388, avril, p. 382.

Éclipse solaire du 10 octobre 1874. — Son observation avec le spectroscope, par le P. Secchi, livr. 396, décembre, p. 1075.

Écorces tannantes contre le Phylloxera, par Ador, livr. 395, novembre, p. 1058.

Écoulement des liquides dans les tubes capillaires, par A. Guérout, livr. 387, mars, p. 272.

Égypte. — Son Exposition à Vienne, livr. 396, décembre, p. 1097.

Emploi du prussiate jaune de potasse desséché en place du cyanure de potassium pour la préparation de composés cyanurés organiques, par Otto-N. Witt, livr. 388, avril, p. 322.

Encre égyptienne, livr. 392, août, p. 782.

Engrais insecticide contre le Phylloxera, par A. Renaux, livr. 393, septembre, p. 862. — *Id.*, par L. Pons, *ibid.*

Éponge de fer. — Son action sur l'eau impure par le docteur G. Bischof, livr. 385, janvier, p. 49.

Espagne et Portugal. — Leur Exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 505; livr. 392, août, p. 742.

Essence d'amandes amères artificielle. — Son Exposition à Vienne, livr. 396, décembre, p. 1095.

Essence de *cochlearia officinalis*. — Sa synthèse, par A.-W. Hofmann, livr. 390, juin, p. 564.

Essence de moutarde. — Sa synthèse, par Hofmann, livr. 390, juin, p. 568.

Essence de *nasturtium officinale*. — Sa synthèse, par Hofmann, livr. 390, juin, p. 571.

Essence de *tropæolum majus*. — Sa synthèse, par Hofmann, livr. 390, juin, p. 570.

Essences de fruits. — Leur Exposition à Vienne, livr. 396, décembre, p. 1095.

Éthers de fruits. — Leur Exposition à Vienne, livr. 396, décembre, p. 1095.

Éthylaniline. — Action de l'acide nitreux, par Peter Griess, livr. 391, juillet, p. 635.

Éthylate de sodium. — Action du brome, par E. Sell et H. Salzmann, livr. 391, juillet, p. 642.

Étoiles filantes. — Observations de novembre, livr. 396, décembre, p. 1095.

Étude des produits formés par l'action de l'acide chlorhydrique sur la fonte et l'acier, livr. 391, juillet, p. 668.

Euphorbe. — Emploi de son suc contre le Phylloxera, livr. 395, novembre, p. 1058.

Expéditions pour l'observation du passage de Vénus. — Nouvelles des astronomes, livr. 396, décembre, p. 1077.

Expériences de cours et appareils de laboratoire, par A.-W. Hofmann, livr. 391, juillet, p. 643.

Expériences des délégués de l'Académie contre le Phylloxera, livr. 395, novembre, p. 1060.

Explosions. — Manière de les éviter lorsqu'on fait usage des appareils à dégagement d'hydrogène, par Fresenius, livr. 395, novembre, p. 1023.

Exposition de Vienne. — Les produits chimiques, par E. Kopp, livr. 387, mars, p. 195; livr. 388, avril, p. 325; livr. 389, mai, p. 405; livr. 390, juin, p. 499; livr. 391, juillet, p. 689; livr. 392, août, p. 739; livr. 396, décembre, p. 1092.

Exposition de Vienne. — Récompenses du gouvernement français aux exposants de Vienne, livr. 392, août, p. 779.

F

Fabrication d'un coton-poudre, d'après Metchel, livr. 388, avril, p. 382.

Falsification de la cire des abeilles avec la cire du Japon, par Ch. Mène, livr. 391, juillet, p. 671.

Fer hématique. — Sa constitution, par Paquelin et Joly, livr. 391, juillet, p. 672.

Fer réduit. — Procédé Crolas, livr. 389, mai, p. 399.

Fermentation des fruits, par Le Chartier et Bellamy, livr. 396, décembre, p. 1079.

Ferments. — De leur rôle pathogénique dans les maladies, par Alph. Guérin, livr. 389, mai, p. 387. — Observations de Pasteur à ce sujet, *ibid.*

Fers météoriques. — Nature chimique du sulfure de fer (troilite) contenu dans le fer météorique, par S. Meunier, livr. 388, avril, p. 370.

Fibrine du sang. — Sur son dédoublement, par A. Gautier, livr. 393, septembre, p. 864.

Fixation des mordants de fer et d'alumine sur les tissus de coton, par A. Schultz, livr. 389, mai, p. 488. — *Id.*, livr. 390, juin, p. 588 ; livr. 391, juillet, p. 647 ; livr. 393, septembre, p. 866.

Flacon à densité pour les liquides volatils ou spontanément inflammables à l'air, par A. Tribe, livr. 395, novembre, p. 1020.

Flute néolithique trouvée par Ed. Piette, livr. 392, août, p. 776.

Fonte. — Méthode pour le raffinage de la fonte de fer et sa transformation en fer ou acier, par sir François-Charles Knowles, livr. 388, avril, p. 334.

Forges de la Catalane. — Composition des dépôts de leurs cheminées, par Garrigou, livr. 396, décembre, p. 1077.

Formation des mélasses, par F. Anthon, livr. 395, novembre, p. 1066.

France. — Son Exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 414 ; livr. 392, août, p. 740.

Fulminate à base de picrate de plomb, par Prat. — Lu au Congrès de Bordeaux, livr. 391, juillet, p. 604.

G

Galène. — Présence d'argent métallique, par Phipson, livr. 388, avril, p. 360.

Garance et alizarine artificielle, par Rieu, livr. 385, janvier, p. 92.

Garance. — Recherches sur ses matières colorantes, par Rosenstiehl, livr. 395, novembre, p. 1054 et 1057.

Génération de proto-organismes dans des milieux mis à l'abri des germes de l'air, par Onimus, livr. 393, septembre, p. 851.

Germination et premiers développements de divers lis, par Duchartre, livr. 396, décembre, p. 1080.

Givre artificiel, par Decharme, livr. 388, avril, p. 364. — Observation faite par Berthelot à ce sujet, *ibid.*

Globules sanguins. — Numération et proportion, par Malassez, livr. 385, janvier, p. 60.

Glycérine. — Notice de Fr. Nitsche. — Sa cristallisation au moyen du froid pour la purifier, livr. 387, mars, p. 222.

Glycérine. — Ses dérivés, par Ernst Brackebusch, livr. 385, janvier, p. 37.

Glycocolle. — Nouvelle synthèse, par A. Emmerling, livr. 385, janvier, p. 39.

Gomme. — Sa production dans les arbres fruitiers. — Considérée comme phénomène pathologique, par Ed. Prillieux, livr. 390, juin, p. 557.

Goudron de houille. — Sa composition et ses propriétés physiologiques, par Dumas, livr. 396, décembre, p. 1078.

Gravure sur cuivre. — Procédé nouveau, par Bouquet de la Grye, livr. 391, juillet, p. 671.

Grèce. — Son Exposition à Vienne, livr. 396, décembre, p. 1097.

Grenade. — Nouvelle matière colorante, livr. 394, octobre, p. 928.

Grenaille de fer pour remplacer celle de plomb dans le rinçage des bouteilles, par Fordos, livr. 392, août, p. 749.

Guano. — Septième, huitième et neuvième notes de Chevreul, livr. 385, janvier, p. 76 ; livr. 393, septembre, p. 855 ; livr. 394, octobre, p. 916.

H

Héliophotomètre nouveau, par le professeur Frédéric Craverie, livr. 394, octobre, p. 916.

Hématosine. — Recherches sur la matière colorante du sang, par Paquelin et Jolly, livr. 396, décembre, p. 1077.

Hémoglobine. — Propriétés et dosage, par Hoppe Seyler et Quinquaud, livr. 385, janvier, p. 61.

Hiver de 1874. — Théorie pour prévoir ce qu'il sera, doux ou rigoureux, livr. 387, mars, p. 277.

Hollande. — Son Exposition à Vienne, livr. 396, décembre, p. 1094.

Hongrie. — Son Exposition à Vienne, livr. 396, décembre, p. 1094.

Huile de Proust. — Etude, par Cloez, livr. 391, juillet, p. 668.

Huile lourde de houille. — Sa propriété antiputride, par L. Dusart, livr. 393, septembre, p. 855.

Huiles essentielles à l'Exposition de Vienne, livr. 391, juillet, p. 681.

Huiles éthérées et essentielles exposées à Vienne, livr. 396, décembre, p. 1095.

Huiles minérales de Buxière-la-Grue et de Cordesse, par Jules Joffre, livr. 385, janvier, p. 88.

Huiles minérales. — Procédé pour les purifier, par Massot, livr. 390, juin, p. 558.

Hydrogène phosphoré liquide (Expérience de cours), livr. 391, juillet, p. 644.

Hydrogène. — Ses combinaisons avec les métaux alcalins, par Troost et Hautefeuille, livr. 389, mai, p. 388. — Sa densité, etc., p. 399.

Hydrogène. — Son absorption par les métaux, par Favre, livr. 390, juin, p. 560.

Hydrure d'arsenic. — Recherches, par Engel, livr. 386, février, p. 130.

Hypothèse sur l'éther impondérable et sur l'origine de la matière, par Martha-Beker, livr. 396, décembre, p. 1075.

I

Indes orientales. — Leur Exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 741.

Indigo. — Ses applications à la teinture et à l'impression, par A. Schultz, livr. 395, novembre, p. 994 à 1011 ; livr. 396, décembre, p. 1134.

Industrie du soufre en Sicile, d'après les documents de Lorenzo Parodi, livr. 393, septembre, p. 816.

Industrie textile. — Emploi du savon, par le docteur H. Vohl, livr. 387, mars, p. 217.

Influence de la pression atmosphérique sur les phénomènes de la vie, par P. Bert, livr. 389, mai, p. 396.

Influence des forêts sur la quantité de pluie que reçoit une contrée, par Fautrat et Sartiaux, livr. 393, septembre, p. 860.

Influence des substances albuminoïdes sur les phénomènes électro-capillaires, par Onimus, livr. 388, avril, p. 362.

Influence électrique, par Volpicelli, livr. 396, décembre, p. 1089.

Insalubrité de la Seine en août, septembre et octobre. — Analyses nombreuses, par F. Boudet et Gerardin, livr. 396, décembre, p. 1090.

Insecticide contre le Phylloxera, par G. Peyras, livr. 393, septembre, p. 362.

Isomérie dans les matières albuminoïdes, par A. Béchamp, livr. 386, février, p. 128.

Isomérie symétrique et recherches sur les quatre acides tartrique, par Berthelot et Jungfleisch, livr. 388, avril, p. 368.

Italie. — Son Exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 449 ; livr. 392, août, p. 742.

J

Japon et Chine. — Leur Exposition à Vienne, livr. 396, décembre, p. 1097.

Jubilé scientifique de Becquerel. — Discours prononcés à ce sujet, livr. 390, juin, p. 545.

K

Kawa. — Analyse de sa racine et de la kawaïne, par Em. Nœtting et Ad. Kopp, livr. 394, octobre, p. 920. — Réclamation de Cuzent, livr. 396, décembre, p. 1149.

Kermès. — Nouvelles recherches sur sa préparation. — Action des carbonates alcalins et des bases alcalino-terreuses sur le sulfure d'antimoine, par Terreil, livr. 385, janvier, p. 82.

Kirschenwasser. — Le procédé au gayac pour reconnaître s'il est naturel ou non est trompeur, par Boussingault, livr. 395, novembre, p. 1059; livr. 396, décembre, p. 1136.

L

Lampe à sulfure de carbone et à bioxyde d'azote. — Son application à la photographie. — Remarques de Peligot sur son danger, par Delachanal et Mermet, livr. 396, décembre, p. 1085.

Lécithine, matière des corps polarisants, par Dareste et Morat, livr. 396, décembre, p. 1086.

Leçons sur la fabrication de la bière considérée au point de vue chimique, par le docteur J. Graham, livr. 390, juin, p. 531 ; livr. 391, juillet, p. 618 ; livr. 392, août, p. 757 ; livr. 394, octobre, p. 899 ; livr. 396, décembre, p. 1104.

Leucocytes du pus. — Leur mode de production, par J. Picot, livr. 392, août, p. 778.

Levûre de bière. — Faits pour servir à son histoire, par Paul Schutzenberger, livr. 387, mars, p. 281.

Levûre de bière. — Sa production dans un milieu minéral sucré, par Pasteur, livr. 387, mars, p. 263.

Lingot de platine et d'iridium de 250 kilogrammes destiné à la Commission internationale du mètre, présenté par le général Morin, livr. 391, juillet, p. 669.

Lithine. — Spectroscope pour le doser. — Présence de cet alcali dans le sol de la Limagne et dans les eaux minérales de l'Auvergne, par Truchot, livr. 390, juin, p. 548.

Lupuline. — Sur l'alcaloïde du houblon, par le docteur Griess Mayer, livr. 392, août, p. 721.

M

Machine frigorifique de Tellier pour conserver les viandes. — Rapport de Bouley, livr. 395, novembre, p. 1056.

Machine pneumatique nouvelle, par Las Marismas, livr. 395, novembre, p. 1054.

Machines infernales, livr. 388, avril, p. 80.

Magdala. — Sur une matière colorante qui lui est analogue, par Lecco, livr. 396, décembre, p. 1131.

Magnétisme. — Réponse à Gaugain, par Jamin, livr. 387, mars, p. 268.

Magnétisme. — Sur la conductibilité des tensions magnétiques, livr. 386, février, p. 132.

Magnétisme. — Sur sa déperdition, par Jamin, livr. 385, janvier, p. 80.

Maladies charbonneuses. — Leur traitement par la méthode *antivirulente*, par Cézard, livr. 393, septembre, p. 853.

Manganèses pour l'industrie. — Essai de leur richesse, par G. Pouchet, livr. 396, décembre, p. 1139.

Matière colorante du vin, par Duclaux, livr. 390, juin, p. 555.

Matières albuminoïdes, par A. Commaille, livr. 392, août, p. 745.

Matières colorantes. — Essai sur l'effet de différents réactifs sur ces matières colorantes fixées sur laine, soie et coton, par Bibanow, de Susdal, livr. 390, juin, 509.

Matières colorantes. — Prenant naissance par l'action de l'acide nitreux sur les phénols, par C. Liebermann, livr. 396, décembre, p. 1121.

Matières explosives. — Nouvelle classe de corps qui ne font pas explosion pendant leur fabrication, leur conservation et leur transport, par le docteur Hermann Sprengel, livr. 395, novembre, p. 1031.

Matières explosives. — Recherches de Roux et Sarrau, livr. 395, novembre, p. 1057.

Maurice. — Son Exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 740.

Maximum de densité de l'eau (Expérience de cours), livr. 391, juillet, p. 644.

Mélanges réfrigérants, par Berthelot, livr. 390, juin, p. 586.

Mer intérieure en Algérie. — Critique du projet d'établissement, par Cosson, livr. 393, septembre, p. 861.

Métal à canon. — Alliage de fer et d'acier, par Fremy, livr. 387, mars, p. 265.

Métatoluidine. — Sa préparation au moyen de l'aniline du commerce, par Schœl, livr. 385, janvier, p. 38.

Méthode ayant pour but le raffinage de la fonte de fer et sa transformation en fer ou en acier, par sir François-Charles Knowles, livr. 388, avril, p. 334.

Méthode d'agrandissement photographique pour les observations astronomiques, par Ch. Zenger, livr. 389, mai, p. 394.

Méthode pour la détermination de la densité des vapeurs, par Croullebois, livr. 387, mars, p. 281. — Procédé Dulong, livr. 388, avril, p. 358. — Réponse aux critiques, par Croullebois, livr. 389, mai, p. 388.

Méthylaniline, par A.-W. Hofmann, livr. 390, juin, p. 573.

Méthyldiphénylamine. — Action de la chaleur, par C. Grœbe, livr. 387, mars, p. 255.

Monamines aromatiques. — Leur synthèse au moyen d'une transformation moléculaire, par A.-W. Hofmann, livr. 390, juin, p. 575.

Morphine. — Sur quelques produits d'oxydation et de décomposition des dérivés de la morphine, par L. Mayer et A. Wright, livr. 386, février, p. 120.

Morsure de la vipère. — Injection d'ammoniaque dans les veines pour combattre ses accidents, par le docteur Oré, livr. 389, mai, p. 399. — Observations de Paul Thenard, Cosson et Larrey, p. 399.

Muscarine. — Son action sur les sécrétions, par Prévost, de Genève, livr. 393, septembre, p. 858.

Mutabilité des germes microscopiques, par J. Duval, livr. 396, décembre, p. 1092.

N

Naphtaline. — Son emploi dans la fabrication des matières colorantes, par Ballo, à Buda-Pesth, livr. 394, octobre, p. 910.

Nature chimique des corps qui, dans l'organisme, présentent la croix de polarisation, par Dareste et Morat, livr. 396, décembre, p. 1086.

Neige. — Élie de Beaumont voudrait qu'on l'essayât contre le phylloxera, livr. 392, août, p. 777.

Néocytes. — Leur rôle dans les métamorphoses des substances organiques, par Gubler, livr. 390, juin, p. 559.

Nitramines. — Action des alcalis, par P. Wagner, livr. 387, mars, p. 257.

Nitrate d'argent. — Action de l'hydrogène, par Pellet, livr. 390, juin, p. 552.

Nitre. — Présence d'une proportion considérable dans deux variétés d'*amaranthus*, par A. Boutin, livr. 387, mars, p. 267.

Nitre. — Sa formation au Pérou, par Antony Guyard, livr. 390, juin, p. 562 ; livr. 392, août, p. 718.

Nitro-anthracène, par E. Schmidt, livr. 388, avril, p. 374.

Nitrobutane, par E. Demole, livr. 394, octobre, p. 910.

Noir d'aniline. — Sa production au moyen des sels métalliques, par Kruis, à Prague, livr. 394, octobre, p. 927.

Nouveau robinet pour les burettes de Mohr, par E. Mylius, livr. 395, novembre p. 1022.

Nouvelle physiologie, par Ch. Blondeau (suite), livr. 395, novembre, p. 979 à 994.

Nouvelle espèce minérale de Lérida, par X. Ducloux, livr. 391, juillet, p. 667.

Nuages. — Nouvel appareil pour enregistrer la direction des nuages, par H. de Parville, livr. 388, avril, p 360.

O

Observatoire d'astronomie physique. — Réponse au ministre, livr. 396, décembre, p. 1084.

Océanie. — Son Exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 740.

Œufs. — Pouvoir endosmotique de la membrane de la coque, par Gayon, livr. 389, mai, p. 391.

Opium. — Cent espèces différentes exposées à Vienne, par Fayk-Bay (Della-Suda), livr. 396, décembre, p. 1097.

Orage extraordinaire de grêle qui s'est abattu sur le département de l'Hérault, par J. Gay, livr. 392, août, p. 776. — Observations sur les grêlons tombés pendant cet orage, par Joly, de Toulouse, livr. 393, septembre, p. 857.

Orcine. — Action de l'acide nitreux, par Weselsky, livr. 391, juillet, p. 643.

Orient. — Son Exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 505.

Orseille et cubdear. — Sur sa préparation, par un ouvrier de Leyde, livr. 396, décembre, p. 1133.

Outremer. — Son étude au point de vue de sa composition. — Analyses nombreuses, par Unger, à Hanovre, livr. 394, octobre, p. 949.

Oxalate de chaux et phosphate ammoniaco-magnésien — Production de cristaux en des cas déterminés, par E. Monier, livr. 387, mars, p. 268.

Oxalyl-urée (Acide parabanique). — Sa synthèse, par E. Grimaux, livr. 386, février, p. 130.

Oxéthène toluidine, par Eug. Demole, livr. 392, août, p. 754.

Oxydation mise en évidence par la coloration de principes incolores sous l'influence du contact de l'air, livr. 391, juillet, p. 643.

Oxyde de dyphényline. — Mode de formation, par Grœbe, livr. 391, juillet, p. 643.

Oxygène. — Son absence dans les mines, par J. Leblanc, livr. 389, mai, p. 405.

Oxygène. — Son dosage dans le sang, par Fernand Papillon, livr. 385, janvier, p. 62.

Oxygène. — Son emploi dans la respiration, par Gaudin, livr. 390, juin, p. 559.

Oxygène. — Son emploi en ballon, par Fonvielle, livr. 389, mai, p. 404.

P

Palladium hydrogéné, par Troost et Hautefeuille, livr. 388, avril, p. 366.

Panification des farines fournies par certaines graines, par Monclar, livr. 385, janvier, p. 83.

Pansement des plaies à l'acide phénique, par le docteur Demarquay, livr. 393, septembre, p. 859.

Papier. — Action du chlorure de zinc, livr. 388, avril, p. 381.

Papier de gombo. — Analyse de la plante. — Papier supérieur qu'il produit, par Ed. Landrin, livr. 396, décembre, p. 1089.

Papier réactif pour les alcalis, par Jean Gerber et Edmond Dolfus, constitué avec l'alizarine, livr. 386, février, p. 187.

Papier réactif pour l'urée, par Musculus, livr. 386, février, p. 137.

Paraffine. — Action de l'acide nitrique. — Produits divers qui en résultent, par A.-G. Pouchet, livr. 393, septembre, p. 868.

Paratoluidine (Sur les oxyphénylsulfites d'ortho et de), par T. Lecco, livr. 389, mai, p. 423.

Passage de Vénus. — État des préparatifs, par Dumas, livr. 392, août, p. 769.

Passage de Vénus. — Le 9 décembre 1874. — Historique et préparatifs du prochain voyage, par Radau, livr. 389, mai, p. 474.

Passivité du fer, par Regnon, livr. 393, septembre, p. 856.

Patines de diverses couleurs à la surface des bronzes, par Paul Christofle et Bouilhet, livr. 390, juin, p. 548.

Perfectionnement de la colle de gomme arabique, livr. 388, avril, p. 382.

Permanganate de potasse. — Sa composition, par Maumenée, livr. 393, septembre, p. 851.

Perse. — Son Exposition à Vienne, livr. 396, décembre, p. 1097.

Phénanthrène. — Sa préparation, par Ernest Schmidt, livr. 388, avril, p. 375.

Phénanthrène. — Sur quelques dérivés, par Oster Mayer, livr. 396, décembre, p. 1125.

Phénols. — Action de l'acide nitreux, par Liebermann, livr. 391, juillet, p. 635 et 643.

Phénomène physiologique produit par excès d'imagination, par Volpicelli, livr. 394, octobre, p. 939.

Phénylène diamine comme produit secondaire dans la fabrication de l'aniline, par A.-W. Hofmann, livr. 394, octobre, p. 916.

Philosophie (La) naturelle en Angleterre et en France. — Analyse critique du discours de Tyndall, par J.-M. Guardia, livr. 395, novembre, p. 1041 à 1053.

Phloroglucine. — Action de l'acide nitreux, par Benedikt, livr. 391, juillet, p. 637.

Phosphate basique d'ammoniaque. — Son emploi dans le raffinage du sucre, par P. Lagrange, livr. 387, mars, p. 230.

Phosphate de cérium renfermant du fluor, par F. Radominski, livr. 388, avril, p. 370.

Phosphate de chaux naturel (nodules). — Nouveau gisement, par Guillemard, livr. 392, août, p. 769.

Phosphates solubles destinés à l'agriculture, par A. Millot, livr. 390, juin, p. 553.

Phosphine fixée sur soie. — Essai de divers réactifs, livr. 390, juin, p. 514.

Phosphore et phosphates. — Leur rôle dans la putréfaction, par Jules Lefort, livr. 389, mai, p. 464.

Phosphore noir. — Nouvelles recherches par B'ondlot, livr. 390, juin, p. 552. — Observations de Paul Thénard, *ibid.*

Phosphore noir. — Son mode de production, par Ritter, livr. 386, février, p. 141.

Phosphore rouge. — Sur les chaleurs de combustion des diverses variétés, par Troost et Hautefeuille, livr. 388, avril, p. 369.

Phosphore. — Sur ses composés aromatiques, par A. Michaelis, livr. 388, avril, p. 371.

Phosphorescence du phosphore, du soufre et de l'arsenic, par Joubert, livr. 392, août, p. 774.

Photographie employée en astronomie. — Laussedat rappelle qu'il est le premier qui l'ait appliquée, livr. 392, août, p. 775.

Phthisie pulmonaire. — Sa curabilité, par le docteur Pietra-Santa, livr. 396, décembre, p. 1082.

Phylloxera. — Action de la terre volcanique de la solfatare, par S. de Luca, livr. 385, janvier, p. 79. — Sa propagation par Marès, p. 79 et 80.

Phylloxera. — Opinion de Guérin-Méneville sur la cause du phylloxera, livr. 386, février, p. 138.

Phylloxera. — Procédé de préservation des vignes de Lavergne, livr. 387, mars, p. 275.

Phylloxera. — Procédé Fallières, livr. 388, avril, p. 359. — Emploi des amers essayés contre les insectes, par Grison, p. 365.

Phylloxera. — Nouvelles communications, livr. 389, mai, p. 390 et 398.

Phylloxera. — Les vignes américaines, par Planchon, livr. 390, juin, p. 551.

Phylloxera. — Le sulfocarbonate de potasse et les mélanges de sulfure de chaux et de sulfate d'ammoniaque de Dumas, livr. 391, juillet, p. 674. — Mémoire de Dumas où il passe en revue les moyens de combattre son invasion, *ibid.* — Emploi du sable, par J. Lichtenstein, p. 675. — Emploi du sulfure de carbone par le baron Chefdebien, p. 575.

Phylloxera. — Emploi du sulfure de carbone, par Fouque, livr. 392, août, p. 769. — Rapport de Bouley sur les moyens à employer pour préserver les vignes du phylloxera, p. 771. — Lecoq de Boisbaudran propose le sulfure de carbone dans un appareil à peine clos, p. 773. — — Scheurer-Kestner propose la charrée de soude pour préparer le sulfocarbonate, p. 773. — Procédé Fouque, p. 775.

Phylloxera. — Emploi des résidus d'enfer, par Rousseau, livr. 393, septembre, p. 850. — Objections au procédé de l'arrachage des vignes, par Naudin, p. 852. — Mémoire sur les moyens de préservation, par Cauvy ; rapport de Dumas, p. 853. — Portier propose de semer de la graine de tabac au milieu des vignes, p. 856. — Réclamation de cette idée en faveur de Rejou, p. 861. — Etat actuel dans les Charentes des vignes atteintes, par J. Gérard, p. 857. — Emploi des déchets de lin, par La Perre de Roo, *ibid.* — Vignes phylloxérées traitées par le sable, p. 858. — Bons effets du tabac, par Tronc, p. 861. — Projet de culture contre le Phylloxera, p. 862. — Recette d'un engrais insecticide, par Renaux, *ibid.* — Recette, par Peyras, *ibid.* — Engrais insecticide, par Pons, *ibid.* — *Pilon* ou *dame*, par Du Mesnil, p. 862.

Phylloxera. — Expériences avec la chaux des usines à gaz, par Morlot, livr. 394, octobre, p. 936. — Expériences de Rohart, p. 938. — Liquide insecticide de Delfau, p. 939. — Lettre de Lichtenstein, p. 940. — Vaccination de la vigne, par Desforges, p. 941. — Chaux des épurateurs à gaz, par Petit, *ibid.* — Essai des sulfocarbonates et des amers, par Mouillefer, p. 943.

Phylloxera. — Emploi du sulfocarbonate de baryte, par P. Thenard, livr. 395, novembre, p. 1053. — Emploi du sulfocarbonate de potasse, par Dumas. — Expériences des délégués, p. 1060.

Phylloxera. — Expériences de Rommier faites avec le coaltar Petit, et observations de Balbiani, livr. 396, décembre, p. 1076. — Influence de la température sur son développement, par Maurice Girard, p. 1077. — Expériences de Baudrimont pour connaître les substances qui n'attaqueraient pas la vigne, p. 1085. — Emploi du cyanure de potassium, par Fua, p. 1091.

Physiologie nouvelle, par Ch. Blondeau, livr. 388, avril, p. 291. — Du rôle que joue le sang dans l'économie, livr. 392, août, p. 689 ; livr. 395, novembre, p. 979.

Pigeons voyageurs. — Influence qu'ils ont exercée pendant le siége de Paris, par W. de Fonvielle, livr. 385, janvier, p. 76.

Pile hydro-électrique, par Trouvé, livr. 386, février, p. 130.

Plaies du trépan. — Leur pansement favorable par la méthode phéniquée, par Sédillot, livr. 396, décembre, p. 1088.

Plante à papier, livr. 386, février, p. 109.

Plomb. — Action de l'eau distillée, par Isidore Pierre, livr. 390, juin, p. 560.

Plomb. — Action qu'exercent sur ce métal les liquides alimentaires, par Fordos, livr. 395, novembre, p. 1054.

Plomb. — Cas d'empoisonnement par le plomb, par les docteurs Bergeron et Loth, livr. 391, juillet, p. 677.

Plomb contenu dans l'eau, par le docteur G. Bischof, livr. 385, janvier, p. 56.

Plomb. — Dans quelles conditions il est attaqué par l'eau, par A. Bobierre, livr. 387, mars, p. 269. — Action des eaux économiques ordinaires et distillées, ainsi que de l'eau de mer distillée sur le plomb, par Besnou, p. 270. — Action de l'eau sur le plomb, par Balard, p. 275. — Action des eaux douces sur le plomb métallique. Recherches par la méthode électrolytique, par Mayençon et Bergeret, p. 279.

Plomb. — Du rôle des sels dans l'action des eaux potables sur le plomb, par Fordos, livr. 392, août, p. 746.

Poissons, crustacés et céphalopodes. — Observations sur quelques liquides de leur organisation, par Rabuteau et Papillon, livr. 385, janvier, p. 67. — Sur l'action de certaines substances toxiques sur les poissons de mer, p. 69.

Polypes et leur polypier, par Lacaze Duthiers, livr. 385, janvier, p. 70.

Poudres de guerre. — Ce que pensent de nos poudres Dupuy de Lôme et le général Morin, livr. 390, juin, p. 547.

Poudres de guerre. — Mémoire de Castan sur ce sujet, livr. 390, juin, p. 556-558.

Poussières atmosphériques. — Leur composition, par Tissandier, livr. 389, mai, p. 390.

Pouvoir oxydant du charbon, livr. 391, juillet, p. 643.

Préparation de la métatoluidine au moyen de l'aniline du commerce, par Schœl, livr. 385, janvier, p. 38.

Préparation de l'acide oxalique au moyen de la sciure de bois, du son et du lignose, par William-Thorn, livr. 386, février, p. 99.

Presse à sodium (Expériences de cours), livr. 391, juillet, p. 645.

Prix proposés par la Société industrielle de Mulhouse, livr. 387, mars, p. 284.

Procédé Deacon pour la fabrication du chlore, livr. 393, septembre, p. 804. — Observations de Hasenclever et de Lamy sur ce procédé, p. 813 et 814.

Procédé de révivification des liqueurs de manganèse pour

la fabrication du chlore avec le peroxyde révivifié par W. Weldon, livr. 394, octobre, p. 891.

Procédé nouveau pour graver sur cuivre, par Bouquet de la Grye, livr. 391, juillet, p. 671.

Production dans le même milieu et à la même température des deux variétés de soufre octaédrique et prismatique, par Gernez, livr. 393, septembre, p. 854.

Production de certains courants d'induction, par A. Gaëffe, livr. 388, avril, p. 362.

Production de la levûre dans un milieu minéral et sucré, par Pasteur, livr. 387, mars, p. 263. — Objections de Trécul, *ibid.*

Produits chimiques (Les) à l'Exposition de Vienne, par Em. Kopp, livr. 387, mars, p. 195 ; livr. 388, avril, p. 325 ; livr. 389, mai, p. 405 ; livr. 390, juin, p. 499 ; livr. 396, décembre, p. 1092.

Produits de la parfumerie à l'Exposition de Vienne, livr. 391, juillet, p. 681 ; livr. 392, août, p. 739.

Produits d'oxydation et de décomposition des dérivés de la morphine, par L. Mayer et A. Wright, livr. 386, février, p. 120.

Produits de substitution des dérivés nitrés de la série grasse, par Victor Meyer et J. Tscherniak, livr. 394, octobre, p. 911.

Produits pharmaceutiques et spécialités à l'Exposition de Vienne, livr. 391, juillet, p. 681 ; livr. 392, août, p. 739.

Promotions dans la Légion d'honneur à la suite de l'Exposition de Vienne, livr. 392, août, p. 779.

Publications nouvelles. — La nature et la vie, par F. Papillon. — Traité de chimie hydraulique, par J. Lefort. — Traité théorique et pratique d'hydrothérapie, par le docteur Beni-Barde. — Traité de pharmacie, par Soubeiran. — Traité des matières colorantes artificielles, par Bolley et E. Kopp. — Histoire des astres, par Rambosson. — Les merveilles de l'industrie, par L. Figuier, livr. 385, janvier, p. 6, 95 et 96.

Publications nouvelles. — Les merveilles de la photographie, par G. Tissandier. — Annuaire du Bureau des longitudes pour l'année 1874. — Roses et rosiers, édité par Donnaud, livr. 386, février, p. 98 et 192.

Publications nouvelles. — Instruction sur l'analyse chimique qualitative des substances minérales, par le professeur Stœdeler. — La chaleur, mode de mouvement, par John Tyndall ; traduit par l'abbé Moigno, 2e édition. — Chimie inorganique élémentaire, par Ed. Grimaux. — Problèmes plaisants et délectables, par Gaspar Bachet, sieur de Méziriac, 3e édition, livr. 387, mars, p. 194 et 288.

Publications nouvelles. — Rapport sur les progrès de la chimie à l'Exposition de Vienne, par Emile Ador. — Dictionnaire de chimie pure et appliquée, par le docteur Wurtz, 17e fascicule. — Le cartésianisme ou la véritable rénovation des sciences, par Bordas-Dumoulin. — Manuel de chimie pratique, analytique, toxicologique, zoochimie, par E. Ritter, livr. 388, avril, p. 383 et 384.

Publications nouvelles. — Mort apparente et mort réelle. Artériotomie. — Moyen facile et certain de distinguer la mort apparente de la mort réelle, etc., par le docteur Veyne, livr. 389, mai, p. 386. — Actualités scientifiques, publiées par l'abbé Moigno ; première série formant 28 traités, deuxième série formant 3 traités, p. 493. — Egouts et irrigations (Assainissement des villes et des cours d'eau), par A. Ronna. — Géologie de la France, par A. Burat, p. 495. — Traité de chimie générale élémentaire, par A. Cahours. — Causeries scientifiques. — Découvertes et inventions, par H. de Parville. — Les passages de Vénus sur le disque solaire au point de vue de la détermination de la distance du soleil à la terre. — Passage de 1874, par Edmond Dubois, p. 496.

Publications nouvelles. — Cours de géologie comparée, par St. Meunier, livr. 393, septembre, p. 786. — Dictionnaire de chimie, de Wurtz, 18e fascicule. — La lumière et les couleurs, par Guillemin. — Théorie et application de l'impôt sur le capital, par Menier, p. 879. — Dictionnaire des altérations et falsifications des substances alimentaires, médicamenteuses, etc., par A. Chevallier et E. Baudrimont. — L'astronomie pratique et les observations en Europe et en Amérique, par André et Rayet. — Premières leçons de photographie, par Perrot de Chaumeux. — Les quatre sens du toucher, par P. Dubuisson. — La clef de la science, par le docteur E.-C. Brewer, augmentée par l'abbé Moigno. — Nouveaux éléments de pharmacie, par Andouard, pharmacien, p. 880.

Publications nouvelles. — De l'exploitation des soufres, par Jules Brunfaut, livr. 394, octobre, p. 976.

Publications nouvelles. — Traité sur l'acide phénique, par le docteur Déclat. — Dictionnaire industriel à l'usage de tout le monde. — Traité de chimie organique, par Cahours. — Les grandes usines, par Turgan, livr. 395, novembre, p. 978 et 1071.

Publications nouvelles. — Traité complet de l'acide phénique appliqué à la médecine, par le docteur Déclat, livr. 396, décembre, p. 1074. — Histoire des mathématiques, par F. Hoëfer. — Note de Chasles, p. 1091 et 1152. — Les comètes, par Amédée Guillemin, p. 1150. — Petite encyclopédie populaire, par Amédée Guillemin. — Bibliothèque des merveilles. — Les fossiles, par Gaston Tissandier. — L'amour maternel chez les animaux, par Ernest Menault. — Traité de la conservation des bois, des substances alimentaires et de diverses matières organiques, par Maxime Paulet. — Merveilles de l'industrie, par Louis Figuier. — Nouveau traité de matière médicale, de thérapeutique et de pharmacie vétérinaires, par F. Tabourin, p. 1151. — Nouveau dictionnaire des falsifications et des altérations, par J.-Léon Soubeiran. — Manuel d'analyses qualitative et quantitative au chalumeau, par H.-B. Cornwall. — Essai sur une manière de représenter les quantités imaginaires dans les constructions géométriques, par Argand. — Les mines dans la guerre de campagne, par A. Picardat. — Etudes et lectures sur l'astronomie, par Camille Flammarion. — De l'influence des lois et de la répartition des richesses, par T.-N. Bénard, p. 1152.

Purpurine. — Brevet de De Lalande, livr. 396, décembre, p. 1149.

Purpurine. — Sa synthèse, par Rosenstiehl, à propos du mémoire de De Lalande, livr. 395, novembre, p. 1057.

Pyrogalloï. — Son action sur les sels de fer, par E. Jacquemin, livr. 392, août, p. 743.

Q

Quinquinas de l'île de Java. — Exposition faite à Vienne, par Van Gorkum, livr. 396, décembre, p. 1092.

R

Raffinage de la fonte de fer et sa transformation en fer ou en acier, par sir Charles-François Knowles, livr. 388, avril, p. 334.

Rage. — Curieuses expériences de Bourrel contre sa propagation, livr. 390, juin, p. 550.

Rapports entre le mode de coloration des oiseaux et leur distribution géographique, par Milne-Edwards, livr. 386, février, p. 131.

Rapports sur la collection des documents inédits de l'histoire de France. — Détails sur cette publication, livr. 396, décembre, p. 1083.

Ration moyenne de l'habitant des campagnes en France, par Hervé-Mangon, livr. 396, décembre, p. 1078.

Réactions observées en fondant ensemble quelques composés d'aniline et de toluidine, par N. Bibanow, de Susdal (Russie), livr. 394, octobre, p. 923.

Réduction du chlorure ferrique en chlorure ferreux dans l'analyse quantitative des minerais de fer, par Adolphe Kopp, livr. 388, avril, p. 320.

Réductions d'oxydes — Disposition pour les opérer, par Wolcott Gibbs, livr. 395, novembre, p. 1023

Régulateur de température, par Haunay, livr. 395, novembre, p. 1020.

Résistance des tubes de verre à la rupture, par Cailletet, livr. 387, mars, p. 276.

Résorcine. — Sa préparation au moyen de la binitrobenzine, par C. Wurster et Noetting, livr. 396, p. 1121.

Réunion bout à bout des fibres nerveuses sensitives avec des fibres nerveuses motrices, par Vulpian, livr. 387, mars, p. 266.

Revue de quelques appareils à l'usage des laboratoires, par A. Guerout, livr. 395, novembre, p. 1020.

Revue des méthodes d'analyses des produits industriels, par A.-G. Pouchet, livr. 393, septembre, p. 872; livr. 394, octobre, p. 945; livr. 395, novembre, p. 1061; livr. 396, décembre, p. 1139.

Rôle des gaz dans la coagulation du sang (suite), livr. 395, novembre, p. 1055.

Rôle du phosphore et des phosphates dans la putréfaction, par J. Lefort, livr. 380, mai, p. 464.

Rouge de Magdala. — Essais de divers réactifs, par Bibanow, livr. 390, juin, p. 510.

Russie. — Son Exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 504; livr. 396, décembre, p. 1097.

S

Safranine. — Essai de divers réactifs, livr. 390, juin, p. 510.

Safranine. — Sa préparation, par Ad. Ott, livr. 395, novembre, p. 1068.

Sang. — Du rôle que joue le sang dans l'économie, par Ch. Blondeau, livr. 392, août, p. 691.

Sang. — Les progrès récents concernant l'analyse et les propriétés du sang, par F. Papillon, livr. 385, janvier, p. 59.

Sang. — Sur la matière colorante rouge du sang pure, par Béchamp, livr. 389, mai, p. 391.

Savon. — Son emploi dans l'industrie textile, par le docteur H. Vohl, livr. 387, mars, p. 217.

Savons mous et leurs falsifications, par le docteur Vohl, livr. 386, février, p. 112.

Secrétaire perpétuel. — Élection de Bertrand pour remplacer *feu* Elie de Beaumont, livr. 396, décembre, p. 1084.

Sel ammoniac. — Emploi rationnel des résidus de la préparation du gaz d'éclairage avec les os pour le produire, par Divis, livr. 386, février, p. 189.

Sels d'uranium. — Leurs spectres de fluorescence et d'absorption, par Henry Morton et Carrington Bolton, livr. 385, janvier, p. 24; livr. 388, avril, p. 305. — Relations fluorescentes des sels basiques d'oxydes d'uranium, livr. 388, avril, p. 318.

Sels. — Recherches sur la décomposition de quelques sels par l'eau, par Ditte, livr. 396, décembre. p. 1077-1080

Sels. — Recherches sur la dissociation des sels cristallisés, par Favre et Valson. — Rappel des recherches de Persoz, livr. 396, décembre, p. 1081.

Sels. — Sur quelques sels acides, par Lesueur, livr. 390, juin, p. 549.

Sénégal et Gabon. — Leur Exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 741.

Signe de la mort. — Tiré de la pneumatose des veines rétinieuses, par Bouchut, livr. 388, avril, p. 362.

Silex et quartz. — Leurs alcools, par Émerson Reynolds, livr. 386, février, p. 125.

Siphon s'amorçant sans aspiration, par A. Gawalowski, livr. 396, novembre, p. 1022.

Société chimico-pharmaceutique hongroise. — Son Exposition à Vienne, livr. 396, décembre, p. 1096.

Société chimique. — Élection abracadabrante de son état-major pour 1874, livr. 386, février, p. 192.

Société des naturalistes des Grisons à Coire. — Exposition à Vienne d'eaux minérales naturelles, livr. 396, décembre, p. 1098.

Société d'industrie chimique à Mayence. — Son Exposition à Vienne, livr. 396, décembre, p. 1095.

Soies teintes en noir chargé. — Propriétés qu'elles acquièrent, par J. Persoz, livr. 396, décembre, p. 1113.

Soleil. — Passage de corpuscules sur le soleil, livr. 394, octobre, p. 943.

Soleil. — Passage de Vénus sur le soleil (Voir Passage).

Soleil. — Sa température, par J. Violle, livr. 392, août, p. 772.

Solfatares latérales et volcans du Chili. — Envoi de quelques nouveaux minéraux, par Domeyko, livr. 387, mars, p. 272.

Solubilité des phosphates, par Jules Joffre, livr. 395, novembre, p. 1065.

Soude. — Sa fabrication par l'ammoniaque d'après les procédés Solvay, avec planche, par le docteur List, livr. 394, octobre, p. 929.

Soufre. — Documents de Lorenzo Parodi sur l'industrie du soufre en Sicile, livr. 393, septembre, p. 816.

Souscription Scheele, livr. 395, décembre, p. 1061.

Spectre de la comète Coggia, par le P. Secchi, livr. 392, août, p. 775.

Spectre de la vapeur d'eau, par Janssen, livr. 390, juin, p. 546.

Spectres de fluorescence, etc. (Voir Sels d'uranium).

Spiral réglant des chronomètres et des montres, par Phillips, livr. 388, avril, p. 363.

Stéarine. — Nouveau procédé de fabrication, par le professeur Bock, de Copenhague, livr. 386, février, p. 187.

Stilbène et quelques-uns de ses dérivés, par Lorenz. — Leur préparation, livr. 396, décembre, p. 1127.

Sucre. — Absorbe le gaz ammoniac et devient liquide, par Laborde, livr. 386, février, p. 134.

Sucre. — Fabrication et raffinage par le phosphate basique d'ammoniaque, par P. Lagrange, livr. 387, mars, p. 230.

Sucre. — Son dosage au moyen du fer, par E. Riffard, livr. 385, janvier, p. 83.

Sucre de raisin. — Moyen de le découvrir en présence de la dextrine et des corps de la même famille, par C. Barford, livr. 392, août, p. 751.

Suède et Norwége. — Leur Exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 504.

Suède. — Son Exposition à Vienne, livr. 396, décembre, p. 1096.

Suisse. — Son Exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 506; livr. 396, décembre, p. 1097.

Sulfate de soude. — Existence de deux modifications isomériques du sulfate de soude anhydre, par Coppet, livr. 386, février, p. 141.

Sulfocarbonates. — Leur action favorable pour détruire le Phylloxera, par Dumas, livr. 395, novembre, p. 1060.

Sulfocarbonates. — Leur fabrication, livr. 394, octobre, p. 943. — Leur préparation industrielle, par Gélis, livr. 396, décembre, p. 1117.

Sulfo-urée et guanidine, par J. Volhard, livr. 388, avril, p. 373.

Sulfo-urée. — Sur son éther oxalique, par H. Nencki, livr. 394, octobre, p. 915.

Synthèse de l'essence de *cochlearia officinalis*, par A.-W. Hofmann, livr. 390, juin, p. 564. — De l'essence de moutarde, par le même, p. 568. — De l'essence de *tropœolum majus*, *ibid.*, p. 570. — De l'essence de *nasturtium officinale*, p. 571.

Synthèse de l'oxalyl-urée (Acide parabanique), par E. Grimaux, livr. 386, février, p. 130.

Synthèse du phénanthrène au moyen du toluène, par C. Grœbe, livr. 387, mars, p. 255.

Synthèse nouvelle du glycocolle, par A. Emmerling, livr. 385, janvier, p. 39.

T

Tannate de fer. — Agent conservateur des bois préférable au sulfate de cuivre, par Hatzfeld, livr. 388, avril, p. 365.

Tannin. — Nouvel appareil pour doser les tannins contenus dans les diverses matières astringentes employées dans la tannerie, par Terreil, livr. 388, avril, p. 366.

Teinture des mordants de fer et d'alumine en alizarine artificielle, par Schultz, livr. 391, juillet, p. 652.

Télégraphe électrique établi au Brésil et annoncé à l'Académie par Don Pedro. — Réponse de Don Dumas, livr. 392, août, p. 770.

Température du soleil, par Violle, livr. 395, novembre, p. 1056.

Températures diverses du sol observées jusqu'à 36 mètres de profondeur, par Becquerel père et fils, livr. 386, février, p. 138.

Tétraiodure de carbone, par G. Gustavson, livr. 390, juin, p. 552.

Thallium. — Procédé pour l'obtenir tel qu'il s'exécute à Aussig et Kralup, livr. 389, mai, p. 418.

Thallium. — Sa distribution et détermination, par Phipson, livr. 388, avril, p. 359.

Thallium. — Sa provenance et sa fabrication, par W. Crookes, livr. 392, août, p. 733.

Théorie et pratique de la fabrication du vinaigre d'alcool, par P. Pfund, livr. 390, juin, p. 515.

Thiobenzine et thioaniline, par Krafft, livr. 396, décembre, p. 1129.

Transformation du fer en acier, par Boussingault, livr. 391, juillet, p. 666.

Transfusion du sang. — Appareil Moncoq, livr. 389, mai, p. 393.

Transfusion du sang. — Opération faite par Behier, livr. 389, mai, p. 387.

Transfusion du sang. — Réclamation de Mathieu, livr. 390, juin, p. 549.

Tremblements de terre en Algérie, relation par Charles Sainte-Claire Deville, livr. 389, mai, p. 397.

Trombe. — Ravages qu'elle a produits à La Pouëze, livr. 395, novembre, p. 1061 ; livr. 396, décembre, p. 1084.

Trombes et tourbillons, par E. Mouchez, livr. 386, février, p. 131.

Trombes terrestres et solaires, par Faye, livr. 385, janvier, p. 75.

Tunis et le Maroc. — Leur Exposition à Vienne, livr. 396, décembre, p. 1097.

Tuyaux de plomb. — Leur emploi dans le service des eaux potables, par E. Delaval, livr. 385, janvier, p. 76. — *Id.*, par Champouillon, *ibid.*

Tyroglyphus. — Vivent sur la vigne, par A. Fumouze, livr. 391, juillet, p. 673.

U

Urée. — Dosage et proportion dans le sang, par Grehant, livr. 385, janvier, p. 65.

Urée. — Papier réactif constitué par une torulacée contenue dans l'urine, par Musculus, livr. 386, février, p. 137.

Uréides de l'acide pyrurique et ses dérivés bromés, par E. Grimaux, livr. 394, octobre, p. 936.

Urine ammoniacale. — Ses dangers et les moyens de les prévenir, par Gosselin et A. Robin, livr. 386, février, p. 132.

Urines ammoniacales (Les) à l'Académie de médecine. — Discussion sur leur origine, livr. 386, février, p. 143.

Urines ammoniacales. — Note de Laillier, livr. 387, mars, p. 273.

Urines ammoniacales. — Note relative aux fermentations, par Ch. Blondeau, livr. 387, mars, p. 282.

V

Vagues de hauteur et de vitesse variables, par L.-E. Bertin, livr. 388, avril, p. 364.

Vanille artificielle obtenue en grand, par Tiemann et Haarmann, livr. 394, octobre, p. 942.

Vanille. — Changement spontané dans les propriétés de l'essence de vanille, livr. 375, novembre, p. 1040.

Vapeurs rouges développées pendant la cuisson des sucres en fabrique, par Maumené, livr. 394, octobre, p. 944.

Verre. — Sa cristallisation. — Analyse d'un échantillon, par Peligot, livr. 387, mars, p. 273 ; livr. 393, septembre, p. 875.

Vert d'aniline à l'iode. — Essai de divers réactifs, livr. 390, juin, p. 512.

Vert d'aniline. — Impuretés et falsifications, par F. Springmuhl, livr. 373, septembre, p. 876.

Vert de baryte. — Employé comme couleur verte, par E. Fleischer, livr. 394, octobre, p. 926.

Vert de diméthylaniline. — Essais de divers réactifs, livr. 390, juin, p. 513.

Vessie natatoire des poissons. — Sur le rapport qui existe entre la composition chimique de l'air qui y est contenu et la profondeur à laquelle sont pris les poissons, par A. Moreau, livr. 396, décembre, p. 1089.

Viande de bœuf. — Analyse comparative des divers morceaux de la bête, par Ch. Mène, livr. 393, septembre, p. 859.

Viande de veau, de mouton et de porc. — Mêmes analyses que ci-dessus, livr. 394, octobre, p. 936.

Vigne. — Analyse comparative de la vigne saine et de celle qui est phylloxérée, par Boutin, livr. 394, octobre, p. 936.

Vin. — Analyse de différents crus de vins exposés au pavillon du Progrès, par Ch. Mène, livr. 392, août, p. 779.

Vin. — Sa matière colorante, par Duclaux, livr. 390, juin, p. 555. — Ses acides volatils, *ibid*, p. 556.

Vinaigre d'alcool. — Théorie et pratique de sa fabrication, par P. Pfund, livr. 390, juin, p. 517.

Violet d'Hofmann. — Violet de méthyle. — Violet de diméthylaniline. — Essais de divers réactifs, livr. 390, juin, p. 511 et 512.

Vol des oiseaux. — Sa théorie, par Planavergne. — Réclamation de priorité contre Marey, livr. 387, mars, p. 267.

Voyage d'exploration dans les Indes, par Victor de Lesseps, livr. 396, décembre, p. 1081.

TABLE DES NOMS D'AUTEURS PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

A

Abel. — Ses œuvres complètes vont être publiées par le gouvernement suédois, livr. 395, novembre, p. 1055.

Abel (T.-A.). — Étude sur les propriétés des corps explosibles, livr. 391, juillet, p. 595.

Ader et **Quesneville** fils. — Présence du plomb dans l'eau distillée de laitue, livr. 387, mars, p. 272.

Ador (de Genève). — Documents suisses pour se préserver du Phylloxera, livr. 394, octobre p. 935. — Écorces tannantes contre le Phylloxera, livr. 395, novembre, p. 1058.

Adrian et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 740.

Allemagne. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 407 ; livr. 396, décembre, p. 1094.

Alhusen et **Comp.** (*Newcastle chemical Works Comp*). — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 405.

Amérique du Nord. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 505.

Amérique du Sud. — Son exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 739.

Andræ et **Gruneberg** (à Stettin et Leopoldshall). — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 410.

Andreæ. — Extraits de pharmacie exposés à Vienne, livr. 396, décembre, p. 1097.

Angleterre. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 405.

Angstrœm. — Son élection comme correspondant dans la section de physique, livr. 385, janvier, p. 81. — Sa mort, livr. 392, août, p. 777.

Anthon. — De la formation des mélasses, livr. 395, novembre, p. 1068.

Armet de Lisle et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 741.

Arregger-Siegwart (à Schœpfhein). — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 508.

Auerbach et Théodore **Gessert.** — Méthode de fabrication d'alizarine et d'isopurpurine, livr. 392, août, p. 783.

Auersperg (le prince). — Usine Bergamt, à Lukawitz. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 420.

Autriche et Hongrie. — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 418 ; livr. 396, décembre, p. 1096.

Avalloni (à Vietri). — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 505.

B

Bærle et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 411.

Bæschlin. — Carderie de coton et de laine bandes, charpie, etc. — Exposition de Vienne, livr. 396, décembre, p. 1098.

Balard. — Conditions pour que l'eau n'attaque pas le plomb, livr. 387, mars, p. 270.

Balbiani. — Combat les théories de M. Lichtenstein, livr. 395, novembre, p. 1055. — Ses observations sur les expériences de M. Rommier, faites avec le coaltar Petit, livr. 396, décembre, p. 1076.

Ballo. — De l'emploi de la naphtaline dans la fabrication des matières colorantes, livr. 393, septembre, p. 874.

Balme. — Emploi du suc d'euphorbe contre le Phylloxera, livr. 395, novembre, p. 1058.

Barbier. — Action de la chaleur sur les carbures isomères de l'anthracène et de leurs hydrures, livr. 392, août, p. 769-778 ; — sur le phénylxylène, livr. 394, octobre, p. 944.

Barford. — Des moyens de découvrir le sucre de raisin en présence de la dextrine et des corps de la même famille, livr. 392, août, p. 751.

Barrett. — Effets de l'eau de savon sur les métaux incandescents, livr. 385, janvier, p. 91.

Bart, Pons (à Sans, près Barcelone). — Leur exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 505.

Basarow. — Étude de l'acide fluoxyborique, livr. 391, juillet, p. 677.

Batka (à Prague). — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 423.

Battershall. — Sur les acides sulfo-naphtoïques, livr. 388, avril, p. 377.

Baudrimont. — Sa brochure sur le Phylloxera, livr. 394, octobre, p. 936. — Expériences sur l'action toxique des insecticides sur la vigne, livr. 396, décembre, p. 1085.

Bayer et **Caro** (H). — Action de l'acide nitreux sur la diméthylaniline et recherches sur le nitrosophénol, livr. 394, octobre, p. 913.

Beaumont (Élie de). — De la neige contre le Phylloxera. livr. 392, août, p. 777. — Sa mort, livr. 395, novembre, p. 1056.

Béchamp. — Sur l'isomérie dans les matières albuminoïdes, livr. 386, février, p. 128. — Sur la matière colorante rouge de sang, livr. 389, mai, p. 391. — Sur quelques particularités de l'histoire de la caséine et de l'albumine, à propos d'une note de M. Commaille, livr. 391, juillet, p. 672.

Becquerel. — Sur les températures observées au Jardin des plantes avec des thermomètres électriques, depuis le sol jusqu'à 36 mètres de profondeur, pendant l'année 1873, livr. 386, février, p. 138. — Son jubilé scientifique. — Discours prononcés à ce sujet, livr. 390, juin, p. 546. — Dixième mémoire sur la formation des diverses substances cristallisées dans les espaces capillaires, livr. 390, juin, p. 550. — Des actions chimiques autres que des réductions métalliques produites dans les espaces capillaires, livr. 392, août, p. 777.

Becquerel (Edmond). — Action des rayons différemment réfrangibles sur l'iodure et le bromure d'argent, livr. 397, septembre, p. 851.

Behier. — Sur une opération de transfusion du sang, livr. 389, mai, p. 387.

Behr (Arno) et W.-A. **Van Dorp.** — Sur la constitution de l'anthracène, livr. 387, mars, p. 259. — Action de l'oxyde de plomb à une température élevée sur l'acide phénique, livr. 391, juillet, p. 638. — Transformation de l'acide β benzoylbenzoïque en anthraquinone, livr. 392, août, p. 754.

Belgique. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 501.

Belgrand et **Lemoine**. — Sur le service hydrométrique du bassin de la Seine, livr. 389, mai, p. 393. — Abaissement probable du débit des eaux courantes du bassin de la Seine, dans l'été et l'automne de 1874, livr. 391, juillet, p. 671.

Bell et **Comp.** (à Londres). — Son exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 740.

Benedikt (Rudolphe). — Action de l'acide nitreux sur la phloroglucine, livr. 391, juillet, p. 637.

Benckiser. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 412.

Bengtsson. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 504.

Benzon. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 503.

Bergamt. — Usine du prince Auersperg, à Lukawitz. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 420.

Bergeron et **Loth**. — Sur un cas d'empoisonnement par le plomb, livr. 391, juillet, p. 677.

Berjo. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 499.

Berlin (Charlottenbourg). — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 409.

Bert (Paul). — Sur l'influence de la pression atmosphérique sur les phénomènes de la vie, livr. 389, mai, p. 396. — Brevet pour la conservation des substances alimentaires, livr. 393, septembre, p. 878.

Berthelot. — Sur les composés oxygénés de l'azote; leur stabilité et leurs transformations réciproques, livr. 385, janvier, p. 80. — Chaleur dégagée dans les combinaisons de l'azote avec l'oxygène, livr. 368, février, p. 135 et 138. — Diverses réactions des composés oxygénés de l'azote, livr. 387, mars, p. 262. — Sur les mélanges réfrigérants, livr. 390, juin, p. 586. — Observations sur la condensation de l'éthylène obtenue par les effluves électriques, *ibid.*, p. 265. — Observations sur le givre artificiel, livr. 388, avril, p. 364. — Recherches sur la dissolution, livr. 392, août, p. 768. — Observations sur une communication de M. J. Violle, sur la température du soleil, livr. 392, août, p. 772. — Sur la fonction véritable du camphre ordinaire, livr. 396, décembre, p. 1088. — Action de la chaleur sur l'aldéhyde ordinaire, *ibid.*, p. 1088.

Berthelot et **Jungfleisch**. — Recherches sur l'isomérie symétrique et sur les quatre acides tartrique, livr. 388, avril, p. 368.

Bertin. — Sur les vagues de hauteur et de vitesse variables, livr. 388, avril, p. 364.

Bertrand. — Son élection comme secrétaire perpétuel pour remplacer Elie de Beaumont, livr. 396, décembre, p. 1084.

Besnou. — Action des eaux économiques ordinaires et distillées, ainsi que de l'eau de mer distillée sur le plomb, livr. 387, mars, p. 270.

Bibanow. — Sur les réactions observées en fondant ensemble quelques composés d'aniline et de toluidine, livr. 394, octobre, p. 923. — Sur l'effet de différents réactifs sur quelques matières colorantes fixées sur laine, soie et coton, livr. 390, juin, p. 509.

Bieber. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 412.

Billet. — Son élection comme correspondant en physique, livr. 385, janvier, p. 80.

Bischof. — De la purification de l'eau et de l'action de l'éponge de fer sur l'eau impure, livr. 385, janvier, p. 49. — Du plomb contenu dans l'eau, *ibid.*, p. 56.

Blondeau (Charles). — La chimie des corps organisés ou chimie physiologique, livr. 386, février, p. 170. — Note relative aux fermentations, livr. 387, mars, p. 282. — Une nouvelle physiologie, livr. 388, avril, p. 291. — Du rôle que joue le sang dans l'économie, livr. 392, août, p. 691. — *Ibid.*, livr. 394, novembre, p. 981. — A propos du mémoire de M. Ch. Danet, livr. 390, juin, p. 592. — Les origines de nos maladies, livr. 395, novembre, p. 979 à 994.

Blondlot. — Nouvelles recherches sur le phosphore noir, livr. 390, juin, p. 552.

Blumberg et **Rindskopf**. — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 421.

Blumenthal. — Sur l'acetnaphtylène, livr. 396, décembre, p. 1125.

Bobierre (Ad.). — Des conditions dans lesquelles le plomb est attaqué par l'eau, livr. 387, mars, p. 269.

Bock. — Nouveau procédé de fabrication de la stéarine, livr. 386, février, p. 187.

Bouchardat (G.). — Sur les alcools contenus dans les eaux sures des amidonniers, etc., livr. 390, juin, p. 553. — Ses leçons autorisées au Collége de France, livr. 389, mai, p. 493.

Bouchut. — Signe de la mort, livr. 388, avril, p. 362.

Boudet. — Sur le projet de pharmacopée universelle, livr. 394, octobre, p. 943.

Boudet et **Gerardin**. — Analyses nombreuses des eaux de la Seine. Leur insalubrité en août, septembre et octobre, livr. 396, décembre, p. 1090.

Bouley. — Le cheval mâle possède, près des molaires, des crochets très-pointus qui peuvent communiquer la rage, livr. 390, juin, p. 550. — Rapport sur les moyens à employer pour préserver les vignes du Phylloxera, livr. 392, août, p. 771. — Réclamation de M. Ch. Robin contre l'expression de contagion, livr. 392, août, p. 775.

Bouquet de la Grye. — Procédé nouveau pour graver sur cuivre, livr. 391, juillet, p. 671. — Nouvelles de l'expédition pour le passage de Vénus, livr. 396, décembre, p. 1077.

Bourgoin. — Sur la solubilité de l'acide succinique dans l'eau, livr. 386, février, p. 142. — Action du brome sur l'acide bibromo-succinique, livr. 390, juin, p. 553. — Sur l'isomérie du perbromure d'acétylène avec l'hydrure d'éthylène tétrabromé, livr. 396, décembre, p. 1080. — Sur l'acide dioxymaléique, livr. 396, décembre, p. 1085.

Bourrel. — Ses curieuses expériences contre la propagation de la rage, livr. 390, juin, p. 550.

Boussingault. — Sur les eaux acides qui prennent naissance dans les volcans des Cordillières, livr. 387, mars, p. 277. — *Ibid.*, livr. 388, avril, p. 360. — Etudes sur la transformation du fer en acier, livr. 391, juillet, p. 666. — Le procédé au gayac, pour reconnaître si le Kirschenwasser est naturel, est un procédé trompeur, livr. 395, novembre, p. 1059, et livr. 396, décembre, p. 1136.

Boutin. — Présence d'une quantité considérable de nitre dans deux variétés d'*Amarantus*, livr. 387, mars, p. 267. — Sur l'efficacité de la méthode de submersion comme moyen d'amendement de la vigne en Crimée, livr. 393, septembre, p. 850. — Analyse comparative de la vigne saine et de celle qui est phylloxérée, livr. 394, octobre, p. 936.

Bouxwiller (Administration des mines). — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 411.

Bowen (Henry). — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 505.

Brackebusch. — Dérivés de la glycérine, livr. 385, janvier, p. 37.

Branson. — Conférence sur le café, livr. 391, juillet, p. 626.

Bréguet. — Sa nomination, livr. 389, mai, p. 393. — Prend place comme académicien libre, livr. 390, juin, p. 546.

British Seaweed Comp. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 406.

Brodie. — Action de l'électricité sur les gaz, livr. 385, janvier, p. 7 ; livr. 386, février, p. 147 ; livr. 393, septembre, p. 787.

Brosche (à Libschtiz et à Prague). — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 421.

Brunfaut (Von). — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 422.

Brunfaut. — Son *Traité sur l'exploitation des soufres*, livr. 394, octobre, p. 975.

Bruncel. — Son exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 742.

Budermann et **Remmers.** — Sur le bromnitronaphtol, livr. 391, juillet, p. 642.

Burkel. — Son exposition de droguerie à l'Exposition de Vienne, livr. 396, décembre, p. 1097.

Bush et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 740.

Byasson. — Action du chloral sur l'albumine, livr. 388, avril, p. 362.

C

Cahours. — Présente avec éloges la 3e édition de son *Traité de chimie organique*, liv. 390, juin, p. 551.

Cailletet. — Sur la résistance des tubes de verre à la rupture, livr. 387, mars, p. 276.

Calvert et **Comp.** — Son exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 740.

Camus et **Comp.** — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 410.

Candiani et **Biffi.** — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 499.

Candolle (de). — Son rapport sur les travaux de la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève, livr. 396, décembre, p. 1084.

Cap de Bonne-Espérance. — Son exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 740.

Cappellemans, Ward et **Comp.** (à Neder-over-Heembeck). — Leur exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 503.

Carnot (Ad.). — Découverte d'un gisement de bismuth, en France, livr. 386, février, p. 140.

Castan (le capitaine). — Son mémoire sur les poudres de guerre, livr. 390, juin, p. 556 et 558 ; livr. 392, août, p. 768.

Casthelaz. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 417.

Cauvy. — Rapport sur son mémoire contenant les moyens de préserver les vignes du Phylloxera, livr. 393, septembre, p. 853.

Ceylan. — Son exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 740.

Cezard. — Traitement des maladies charbonneuses par la méthode anti-virulente, livr. 393, septembre, p. 853.

Champion. — Application de la dynamite au brisement des pièces d'artillerie en fonte, livr. 385, janvier, p. 85.

Champouillon. — Sur l'emploi des tuyaux de plomb dans le service des eaux potables, livr. 385, janvier, p. 76.

Chapelas. — Étoiles filantes, livr. 396, décembre, p. 1089.

Chautard. — Action exercée par un électro-aimant sur les spectres des gaz raréfiés traversés par des décharges électriques, livr. 396, décembre, p. 1089.

Chazallon, correspondant de la section de géographie. — Sa mort, livr. 391, juillet, p. 686.

Chefdebien. — Sur l'emploi du sulfure de carbone contre le Phylloxera, livr. 391, juillet, p. 675.

Chevé et **Girard.** — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 417.

Chevreul. — 7e, 8e et 9e notes sur le guano, janvier, septembre, octobre, pages 76, 855, 935. — Observations sur le mémoire de M. Boussingault sur la transformation du fer en acier, livr. 391, juillet, p. 668. — Lettre que lui adresse M. Volpicelli, livr. 394, octobre, p. 939.

Chine et Japon. — Leur exposition à Vienne, livr. 396, décembre, p. 1097.

Christofle et **Bouilhet.** — Patines de diverses couleurs. Moyens de les obtenir, livr. 390, juin, p. 548.

Cirilly. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 412.

Clocz. — Étude des produits formés par l'action de l'acide chlorhydrique sur la fonte et l'acier, livr. 391, juillet, p. 668.

Coen et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 500.

Cœpnick. — Usine chimique. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 409.

Coignet père et fils. — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 417.

Comboni frères. — Leur exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 500.

Commaille. — Note sur les matières albuminoïdes, livr. 392, août, p. 745.

Compagnie de Florette. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 503.

Compagnie générale des mines de Gênes. — Brevet pour la désargentation du plomb, livr. 393, septembre, p. 877.

Consorzio della salina di Pirano. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 421.

Conti. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 499.

Coppet. — Sur l'existence de deux modifications isomériques du sulfate de soude anhydre, livr. 386, février, p. 141.

Cosson. — Critique du projet d'établissement d'une mer intérieure en Algérie, livr. 393, septembre, p. 861.

Cournerie et fils (à Cherbourg). — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 417.

Craverie. — Héliophotomètre nouveau, livr. 394, octobre, p. 916.

Crocé-Spinelli et **Sivel.** — Ascension scientifique. — Rapport verbal de M. Janssen, livr. 389, mai, p. 400.

Crookes. — Désinfectant perfectionné, livr. 386, février, p. 182. — Le thallium. Sa provenance et sa fabrication, livr. 392, août, p. 733.

Crolas. — Procédé pour préparer le fer réduit pur, livr. 389, mai, p. 399.

Croullebois. — Sur une méthode pour la détermination de la densité des vapeurs, livr. 387, mars, p. 281. — Sa réponse aux critiques sur son procédé, livr. 389, mai, p. 388.

Curtius. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 411.

D

D'Abbadie. — Demande à ce qu'on remercie M. Dumas pour avoir organisé l'expédition du passage de Vénus. — M. Le Verrier réclame et dit que la Commission a commis beaucoup d'erreurs, livr. 392, août, p. 774 et 775.

Dalla-Rosa. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 499.

DANEMARK. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 503; livr. 396, décembre, p. 1096.

Dareste et **Morat**. — De la nature chimique des corps qui, dans l'organisme, présentent la croix de polarisation, livr. 396, décembre, p. 1086.

David. — Sur l'action physiologique de l'apomorphine, livr. 394, octobre, p. 937.

David et **Raynaud**. — Leur exposition, livr. 390, juin, p. 503.

Deacon (Henry). — Recherches expérimentales, pour la fabrication du chlore, par un mélange d'acide chlorhydrique et d'air soumis à l'action de la chaleur, livr. 392, septembre, p. 804.

Debray. — Réclamation de priorité contre Wiedemann pour l'étude des sels hydratés, livr. 396, décembre, p. 1075.

Decaisnes (docteur). — Insalubrité des eaux de puits, en général, livr. 385, janvier, p. 79.

Decharme. — Sur le givre artificiellement produit, livr. 388, avril, p. 364.

Déclat (docteur). — Efficacité de l'acide phénique contre les cas de cystite et d'urines ammoniacales, en injection dans la vessie, livr. 387, mars, p. 268. — De l'ammoniaque et du phénate d'ammoniaque dans le traitement du choléra, livr. 391, juillet, p. 667.

Delachanal et **Mermet**. — Sur un calcul intestinal d'esturgeon contenant de la lithine, livr. 392, août, p. 774. — Lampe à sulfure de carbone et bioxyde d'azote. Son application à la photographie. Remarques de M. Peligot sur son danger, livr. 396, décembre, p. 1085.

Delfan. — Emploi d'un liquide insecticide contre le Phylloxera, livr. 394, octobre, p. 939.

De Luynes. — Sa promotion dans la Légion d'honneur, livr. 394, octobre, p. 974.

Delpech et **Ardisson**. — Leur exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 740.

Demarquay (docteur). — Sur le pansement des plaies à l'acide phénique, livr. 393, septembre, p. 859.

Demole (Eugène). — Sur l'oxéthène toluidine, livr. 392, août, p. 754. — Sur le nitrobutane, livr. 394, octobre, p. 910.

Desespringalle. — Son exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 742.

Desforges. — Sur quelques procédés de destruction de l'oïdium et du Phylloxera, livr. 394, octobre, p. 940.

Desmoutis, Quenessen et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 417.

Desnoix et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 741.

Diaz (à Scalati). — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 500.

Dicera. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 500.

Dieuze. — Saline et usine chimique. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 409.

Dinnerford et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 407. — *Ibid.*, livr. 392, août, p. 740.

Ditte. — Recherches sur la décomposition de quelques sels par l'eau, livr. 396, décembre, p. 1077-1080.

Divis. — Emploi rationnel des résidus de la préparation du gaz d'éclairage avec les os à la fabrication du sel ammoniac pur, livr. 386, février, p. 189.

Domeyko. — Sur les solfatares des volcans du Chili et sur quelques minéraux nouveaux, livr. 387, mars, p. 272.

Don Pedro. — Son télégramme à l'Académie, et réponse, livr. 392, août, p. 770.

Dubosc et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 741.

Duchartre. — Germination et premiers développements des lis, livr. 396, décembre, p. 1080.

Duchemin. — Nouvelles qu'il donne de sa boussole circulaire, livr. 385, janvier, p. 83 et 93; livr. 388, avril, p. 359. — *Ibid.*, livr. 389, mai, p. 490; livr. 394, octobre, p. 979. — Mémoire sur les expériences de la boussole circulaire faites sur *le Faon* et *la Savoie*, livr. 395, novembre, p. 1016. — Réponse à la note de M. Muller au sujet de la boussole circulaire de La Hire, livr. 396, décembre, p. 1086 à 1088.

Duclaux. — Nouveau procédé pour l'étude et le dosage de l'alcool des vins, livr. 389, mai, p. 937. — Sur la matière colorante du vin, livr. 390, juin, p. 555. — Sur les acides volatils du vin, *ibid.*, p. 556.

Ducloux. — Sur une nouvelle espèce minérale de la province de Lérida, livr. 391, juillet, p. 667.

Dujardin-Beaumetz. — Sur l'action physiologique et thérapeutique du chlorhydrate d'amylamine, livr. 385, janvier, p. 74.

Dulong (feu). — Procédé pour prendre la densité des vapeurs, livr. 388, avril, p. 358.

Dumas. — Ses recherches sur le Phylloxera, livr. 391, juillet, p. 674, et livr. 394, octobre, p. 943. — Communique les expériences des délégués de l'Académie sur les sulfocarbonates et le coaltar Petit, livr. 395, novembre, p. 1060. — Sur la composition et les propriétés physiologiques des produits du goudron de houille, livr. 396, décembre, p. 1078.

Dumortier. — Liquide composé contre le Phylloxera, livr. 395, novembre, p. 1058.

Dupuy. — Son exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 742.

Dupuy de Lôme. — Poudres de guerre, livr. 390, juin, p. 547.

Durre. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 411.

Dusart. — Propriété antiputride de l'huile lourde de goudron, livr. 393, septembre, p. 855.

Dusgate. — Prix quinquennal de 2,600 fr. pour un procédé certain de distinguer la mort réelle de la mort apparente, livr. 390, juin, p. 549.

Duval (Jules). — Sur la mutabilité des germes microscopiques et sur le rôle passif des êtres classés sous le nom de ferments, livr. 396, décembre, p. 1092.

E

Ebenhoch. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 421.

Edwards (Alphonse Milne). — Observations sur l'existence de certains rapports entre le mode de coloration des oiseaux et leur distribution géographique, livr. 386, février, p. 131.

ÉGYPTE. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 505; livr. 396, décembre, p. 1097.

Elb et **Pfund**. — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 412.

Emmerling. — Nouvelle synthèse du glycocolle, livr. 385, janvier, p. 39.

Engel. — Recherches sur l'hydrure d'arsenic, livr. 386, février, p. 130. — Sur la créatine, livr. 391, juillet, p. 677.

Erdmann. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 413.

Erwin. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 422.

ÉTATS-UNIS. — Leur exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 739.

F

F. R. — Critique du mémoire de MM. Richters et Junker sur la fabrication industrielle du chlorure de chaux, livr. 392, août, p. 725, et réponse à cette criti ue, *ibid*, p. 729.

Fabrique de produits chimiques d'Auvelais. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 501.

Fallières. — Procédé pour détruire le Phylloxera, livr. 388, avril, p. 359.

Faucon. — Vignes phylloxérées traitées par le sable, livr. 393, septembre, p. 858.

Fautrat et **Sartiaux.** — Influence des forêts sur la quantité de pluie que reçoit une contrée, livr. 393, septembre, p. 860.

Favre. — Recherches sur l'hydrogène absorbé par les métaux, livr. 390, juin, p. 560. — Demande à concourir pour le prix Lacaze, livr. 385, janvier, p. 78.

Favre et **Valson.** — Sur la dissociation cristalline, livr. 388, avril, p. 368. — Recherches sur la dissociation des sels cristallisés, livr. 396, décembre, p. 1080.

Fayk-Bay (Della-Suda). — Son exposition à Vienne (100 espèces d'opium), livr. 396, décembre, p. 1097.

Felten et **Comp.** — Leur exposition à Vienne (alcaloïdes), livr. 396, décembre, p. 1095.

Faye. — Ses plaintes contre le Père Secchi, livr. 394, octobre, p. 938. — Sur les trombes terrestres et solaires, livr. 385, janvier, p. 75.

Feltz et **Ritter.** — Action des sels des acides biliaires sur les animaux, livr. 392, août, p. 778. — Action du chloral sur le sang, livr. 393, septembre, p. 857, — Sur l'ammoniémie, ou formation d'ammoniaque dans les urines, livr. 389, mai, p. 392.

Fischer (docteur Ferdinand). — De l'essai des eaux potables, livr. 385, janvier, p. 40. — De l'altération des cours d'eau par les impuretés des fabriques et des villes. Moyens d'y remédier, livr. 389, mai, p. 449. — Dosage de l'acide nitreux dans l'eau potable, livr. 396, décembre, p. 1100.

Fleischer. — Le vert de baryte ou manganate de baryte employé comme couleur verte, livr. 394, octobre, p. 926.

Flcuriais. — Nouvelles de l'expédition pour le passage de Vénus, livr. 396, décembre, p. 1077.

Fontenay. — Sur le bleu égyptien, livr. 389, mai, p. 394.

Fonvielle. — Sur les pigeons voyageurs revenus pendant le siége de Paris, livr. 385, janvier, p. 76. — Sur l'emploi de l'oxygène dans l'ascension, livr. 389, mai, p. 401.

Fordos. — Emploi de la grenaille de fer pour remplacer celle de plomb, livr. 390, juin, p. 563, et livr. 392, août, p. 749. — Du rôle des sels dans l'action des eaux potables sur le plomb, livr. 392, août, p. 775. — De l'action des liquides alimentaires et médicamenteux sur les vases en étain contenant du plomb, livr. 395, novembre, p. 1054.

Fouque. — Manière d'employer le sulfure de carbone contre le Phylloxera, livr. 392, août, p. 775.

France. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 144, et livr. 392, août, p. 740.

Fumouze. — Les tyroglyphus qui vivent sur la vigne, livr. 391, juillet, p. 673.

Fredenz-Mœlle. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 504.

Fremy. — Son élection comme vice-président, livr. 386, février, p. 131. — Sa brochure sur le métal à canon, livr. 387, mars, p. 265.

Frésénius. — Manière d'éviter les explosions lorsqu'on fait usage des appareils à dégagement d'hydrogène, livr. 395, novembre, p. 1023.

Friedrich. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 414.

Friestedt. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 504.

Fritsch (le capitaine). — Sa monographie sur la dynamite, livr. 388, avril, p. 363.

Fua. — Propose le cyanure de potassium contre le Phylloxera, livr. 396, décembre, p. 1091.

Furtembach (Von). — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 412.

G

Gaiffe. — Sur le mode de production de certains courants d'induction, livr. 388, avril, p. 362.

Garrigou. — Action de l'acide sulfhydrique des sources de Luchon sur le granit des galeries de captage, livr. 394, octobre, p. 937. — Sur la nature du principe sulfuré des eaux de Luchon, livr. 395, novembre, p. 1055. — Composition des dépôts des cheminées des forges à la Catalane, livr. 396, décembre, p. 1077.

Gaudin. — Emploi de l'oxygène mêlé à l'air atmosphérique dans la respiration, livr. 390, juin, p. 559.

Gaugain. — Courte réponse à M. Jamin, livr. 387, mars, p. 277.

Gautier (Armand). — *Chimie appliquée à la physiologie, à la pathologie et à l'hygiène*, 2 vol. in-8°, livr. 387, mars, p. 273. — Sur un dédoublement de la fibrine du sang, livr. 397, septembre, p. 854.

Gawalovski. — Appareil pour empêcher les pertes par projection pendant la concentration des liquides, livr. 395, novembre, p. 1022. — Siphon s'amorçant sans aspiration, *ibid.*

Gay (Claude). — Sa mort. Notice sur ses travaux, livr. 385, janvier, p. 77.

Gay (Jules). — Sur l'orage extraordinaire de grêle qui s'est abattu sur le département de l'Hérault, livr. 392, août, p. 776.

Gayon. — Sur le pouvoir endosmotique de la membrane de la coque des œufs, livr. 389, mai, p. 409.

Geiss. — Son exposition à Vienne (58 espèces d'huiles éthérées, etc.), livr. 396, décembre, p. 1095.

Geissler. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 414.

Gélis. — Sur la préparation industrielle des sulfocarbonates, livr. 396, décembre, p. 1117.

Gérard. — État actuel de l'invasion du Phylloxera dans les Charentes, livr. 398, septembre, p. 857.

Gérardin. — Extrait d'un rapport sur l'altération, la corruption et l'assainissement des rivières, livr. 391, juillet, p. 677.

Gerbe. — Sa présentation par l'Académie pour être nommé professeur au Collége de France, livr. 387, mars, p. 275.

Gerber (Jean) et **Dolfus** (E.). — Papier réactif constitué avec l'alizarine, livr. 386, février, p. 137.

Gernez. — Sur les conditions de la formation du borax octaédrique, livr. 386, février, p. 134 ; livr. 395, novembre, p. 1011. — Production des deux variétés de soufre octaédrique et prismatique dans le même milieu, livr. 393, septembre, p. 864. — Observations sur une note de M. Lecoq de Boisbaudran, sur la sursaturation, livr. 396, décembre, p. 1077.

Gervais (Paul). — Son élection comme membre résidant dans la section d'anatomie et zoologie, livr. 387, mars, p. 266.

Gilbert (docteur, de Hambourg). — Dosage de l'acide phosphorique dans le guano de Baker et autres matières analogues, livr. 391, juillet, p. 609.

Gillmeister et **Sibeth.** — Leur exposition à Vienne (huiles éthérées et essences de fruits), livr. 396, décembre, p. 1095.

Girard (Charles). — Brevet pour la préparation de matières colorantes bleues, dérivées de la méthyldiphénylamine, livr. 395, novembre, p. 1069.

Girard (Maurice). — Influence de la température sur le développement du Phylloxera, livr. 396, décembre, p. 1077.

Giraud. — Moyens d'empêcher l'action funeste de la gelée sur les vignes, livr. 390, juin, p. 562.

Gnehm. — De la détermination du point de fusion de certains alliages, comme ceux de plomb et d'étain, livr. 389, mai, p. 424.

Goldschmieden. — Usine chimique. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 411.

Goldschmiedt (Guido). — Sur le diphényléthane, livr. 387, mars, p. 258.

Gorges. — Conservation des viandes, livr. 396, décembre, p. 1091.

Gorkum (Van). — Son exposition de quinquinas à Vienne, livr. 396, décembre, p. 1092.

Gosselin. — Son élection comme membre de l'Académie des sciences, livr. 388, avril, p. 369.

Gosselin et **Robin** (A.). — Recherches sur l'urine ammoniacale. Ses dangers et les moyens de les prévenir, livr. 386, février, p. 132.

Gouvenain. — Dissémination de l'étain, etc., dans les kaolins des Cotelles, livr. 390, juin, p. 549.

Græbe. — Sur la synthèse du phénanthrène au moyen du toluène, livr. 387, mars, p. 255. — Action de la chaleur sur le méthyldiphénylamine, livr. 387, mars, p. 255. — Sur un nouveau mode de formation de l'oxyde de diphénylène, livr. 391, juillet, p. 639.

Graham. — Leçons sur la fabrication de la bière, considérée au point de vue chimique, livr. 390, juin, p. 531 ; livr. 391, juillet, p. 618; livr. 392, août, p. 757; livr. 394, octobre, p. 899. — Suite des leçons sur la bière, livr. 396, décembre, p. 1104.

Grèce. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 504; livr. 396, décembre, p. 1097.

Gréhant. — Dosage et proportion de l'urée dans le sang, livr. 385, janvier, p. 65.

Greiner. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 414.

Griess (Peter). — Action de l'acide nitreux sur l'éthylaniline, livr. 391, juillet, p. 635.

Griessheim. — Usine de produits chimiques, près Francfort. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 409.

Griessmayer. — Sur la lupuline, ou alcaloïde du houblon, livr. 392, août, p. 721.

Grimaux. — Synthèse de l'oxalyl-urée (acide parabanique), livr. 386, février, p. 130. — Sur les uréides de l'acide pyrurique et ses dérivés bromés, livr. 394, octobre, p. 936.

Grison. — Emploi des amers contre la destruction des insectes, livr. 388, avril, p. 365.

Gruby. — Son mode de pansement des plaies par la ouate, livr. 390, juin, p. 552.

Grucarevic et **Merz** (V.) — Sur les acétones de la série aromatique (kétones) et les chlorures acides, livr. 385, janvier, p. 34. — Sur la décomposition de quelques acétones aromatiques au moyen de la chaux sodée, *ibid.*, p. 30.

Grucy. — Passage de corpuscules sur le soleil, livr. 394, octobre, p. 941.

Guardia. — La philosophie naturelle en Angleterre et en France. Analyse critique du discours de Tyndall, livr. 395, novembre, p. 1041 à 1053.

Gubler. — Du rôle des néocytes dans les métamorphoses des substances organiques, livr. 390, juin, p. 550.

Guérin (Alphonse). — Du rôle pathogénique des ferments dans les maladies chirurgicales, livr. 389, mai, p. 387.

Guérin-Méneville. — Son opinion sur l'origine du Phylloxera, livr. 386, février, p. 138.

Guerout (Auguste). — Écoulement des liquides dans les tubes capillaires, livr. 387, mars, p. 272. — De l'action de l'oxyde de cuivre (bi-) sur l'éther, livr. 393, septembre, p. 854. — Revue de quelques appareils à l'usage des laboratoires, livr. 395, novembre, p. 1020.

Guillemard. — Découverte d'un nouveau gisement de nodules de phosphate de chaux, livr. 392, août, p. 769.

Gullberg. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 504.

Gustavson. — Sur le tétra-iodure de carbone, livr. 390, juin, p. 552.

Guyard (Antoine). — Théorie de la formation du nitre au Pérou, livr. 390, juin, p. 562; livr. 392, août, p. 718.

Guyot-Lupold. — Son exposition à Vienne (poudre de rubis, etc.), livr. 396, décembre, p. 1099.

H

Haen. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 413.

Hagemann et **Jurgensen.** — Leur exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 504.

Hanck. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 423.

Hannay. — Appareil pour prendre les densités, livr. 395, novembre, p. 1020. — Sur un régulateur de la température, livr. 395, novembre, p. 1021.

Hansen. — Sa mort, livr. 389, mai, p. 396.

Harburg. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 410.

Harmer. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 421.

Hartmann et **Hauers** (à Hanovre). — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 411.

Hasenclever. — Observations sur le procédé Deacon pour la fabrication du chlore, livr. 393, septembre, p. 813.

Hatzfeld. — Sur l'emploi du tannate de fer comme agent conservateur des bois, livr. 388, avril, p. 365. — *Ibid.*, livr. 389, mai, p. 491.

Heinrichshall. — Usine chimique. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 405.

Hemptine. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 503.

Hepp. — Sur la combinaison de l'aldéhyde monochlorée avec la benzine, livr. 387, mars, p. 253.

Heræus. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 413.

Herb. — Son exposition à Vienne (Installations des laboratoires), livr. 396, décembre, p. 1095.

Hervé-Mangon. — Sur la ration moyenne de l'habitant des campagnes en France, livr. 396, décembre, p. 1078.

Hirschmann, Kiewsky et **Scholtze.** — Leur exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 505.

Hochstetter et **Schickardt.** — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 422.

Hoëfer. — Histoire des mathématiques, livr. 396, décembre, p. 1091.

Hofmann (A.-W.). — Synthèse de l'essence de *cochlearia officinalis*, livr. 390, juin, p. 564. — Sur l'essence de moutarde, *ibid.*, p. 568. — Sur l'essence de *Tropæolum majus*, *ibid.*, p. 570. — Sur l'essence de *Nasturtium officinale*, *ibid.*, p. 571. — Sur la méthylaniline, *ibid* , p. 573. — Synthèse de monamines aromatiques au moyen d'une transformation moléculaire, *ibid.*, p. 575. — Expériences de cours et appareils de laboratoire, livr. 391, juillet, p. 643. — La phénylène-diamine comme produit secondaire dans la fabrication de l'aniline, livr. 394, octobre, p. 916. — Annonce de la fabrication en grand de la vanilline, livr. 394, octobre, p. 942. — Sur le *cærulignon*, livr. 387, mars, p. 258.

Hollande. — Son exposition à Vienne, livr. 396, décembre, p. 1092.

Hongrie. — Son exposition à Vienne, livr. 396, décembre, p. 1096.

Honigmann. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 409.

Hoppe-Seyler. — Propriété de l'hémoglobine, livr. 385, janvier, p. 61.

Horvath. — Appareil pour filtrer à chaud, livr. 395, novembre, p. 1098.

Hottot. — Son exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 741.

Huber. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 422.

Hubschmann. — (Produits de pharmacie d'une grande rareté ; lycoctonine, colocynthine, essences « purissimes et commerciales »). — Son exposition à Vienne, livr. 396, décembre, p. 1097.

Hueghe. — Procédé pour changer la couleur des fleurs, livr. 392, août, p. 782.

Hugershoff. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 414.

Huggins. — Son élection comme correspondant dans la section d'astronomie, livr. 386, février, p. 140.

Hunerwade. — Son exposition à Vienne, livr. 396, décembre, p. 1098.

Hutchinson (John). — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 405.

I

Indes orientales. — Leur exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 740.

Institut allemand. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 413.

Italie. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 499.

J

Jacobsen. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 413.

Jacquemin. — Le pyrogallol en présence des sels de fer, livr. 392, août, p. 743. — Combinaison directe de l'acide chromique avec la laine et la soie, livr. 394, octobre, p. 936.

Jæcklé. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 421.

Jaime, Calbeto y Baraut. — Leur exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 505.

Jamin. — Sur la déperdition du magnétisme, livr. 385, janvier, p. 80. — Sur la conductibilité des tensions magnétiques, livr. 386, février, p. 132. — Réponse à M. Gaugain, livr. 387, mars, p. 268. — Sur la profondeur de la couche aimantée dans un barreau d'acier, livr. 390, juin, p. 559.

Janssen. — Sur le spectre de la vapeur d'eau à l'occasion du voyage aérostatique de MM. Crocé-Spinelli et Sivel, livr. 390, juin, p. 546. — Son télégramme, livr. 395, novembre, p. 1058, et livr. 396, décembre, p. 1084.

Jean (Ferdinand). — Dosage de l'acide phosphorique, livr. 390, juin, p. 561.

Jeanjen. — Trombe observée à Ponèze, livr. 396, décembre, p. 1084.

Jennasch. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 410.

Jenny et **Futer.** — Leur exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 507.

Jobst. — Son exposition à Vienne (très-riche exposition en alcaloïdes de toute espèce), livr. 396, décembre, p. 1094.

Joffre. — Recherches sur les huiles minérales de Buxière-la-Grue et de Cordesse, livr. 385, janvier, p. 88. — Solubilité des phosphates, livr. 395, novembre, p. 1065.

Johnson, Mathey et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 406.

Joly. — Sur les grêlons tombés à Toulouse pendant l'orage du 28 juillet, livr. 393, septembre, p. 857.

Joubert. — Phosphorescence du phosphore, du soufre et de l'arsenic, livr. 392, août, p. 774.

Juge (Ch.). — Projet de culture contre le Phylloxera, livr. 393, septembre, p. 862.

K

Kœpp et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 412.

Kahlbaum. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 413.

Kahlert. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 412.

Kappeler frères. — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 422.

Kaufmann. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 412. — *Ibid.* (acide benzoïque des herbivores), livr. 396, décembre, p. 1095.

Ketjen (G.-T.) et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 501.

Klusemann. — Sur l'acide phénylène oxaminique, livr. 396, décembre, p. 1130.

Knowles. — Sur une méthode ayant pour but le raffinage de la fonte de fer et sa transformation en fer ou en acier, livr. 388, avril, p. 334.

Koch et **Reis.** — Leur exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 501.

Koksch arow. — Sa nomination comme correspondant de la section de minéralogie, livr. 391, juillet, p. 667.

Kolbe. — Brevet pour un procédé de production de l'acide salicylique, etc., livr. 392, août, p. 783. — Son mémoire sur le même sujet et sur quelques propriétés remarquables de l'acide salicylique, livr. 393, septembre, p. 833.

Kopp (Émile). — Compte-rendu de la partie de l'Exposition de Vienne concernant les produits chimiques dits le Groupe III, livr. 387, mars, p. 195 ; livr. 388, avril, p. 325 ; livr. 389, mai, p. 405 ; livr. 390, juin, p. 499 ; livr. 391, juillet, p. 689 ; livr. 392, août, p. 739 ; livr. 396, décembre, p. 1092.

Kopp (Adolphe). — Sur la réduction du chlorure ferrique en chlorure ferreux dans l'analyse quantitative des minerais de fer, livr. 388, p. 320.

Koroleff. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 505.

Krafft. — Sur la thiobenzine et la thio-uniline, livr. 396, décembre, p. 1129.

Kral. — Son exposition à Vienne (peptones ferriques solubles), livr. 396, décembre, p. 1096.

Krause. — Son exposition à Vienne (réactifs pour le chalumeau), livr. 396, décembre, p. 1095.

Krebs et **Kroll.** — Leur exposition à Vienne (préparations d'ozone), livr. 396, décembre, p. 1095.

Krell. — Dosage de l'alcool méthylique dans l'esprit de bois du commerce, livr. 385, janvier, p. 38.

Kruis. — Sur la production du noir d'aniline au moyen des sels métalliques, livr. 394, octobre, p. 927.

Kubichi. — Recherche des corps amers étrangers dans la bière, livr. 389, mai, p. 425.

Kuhlmann. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 414.

Kuhnemann. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 413.

Kunheim. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 408.

L

Laborde. — De l'absorption du gaz ammoniac par le sucre, livr. 386, février, p. 134.

Lacaze-Duthiers. — Développement de polypes et de leur polypier, livr. 385, janvier, p. 70.

Lagrange (Prosper). — Fabrication et raffinage du sucre. Emploi de phosphate basique d'ammoniaque associé à la baryte pour le raffinage du sucre, livr. 387, mars, p. 230. — Méthode de dosage du cuivre par les liqueurs titrées, livr. 395, novembre, p. 1057, et livr. 396, décembre, p. 1143. — Modification des liqueurs de Fehling et Barreswil, livr. 396, décembre, p. 1084.

Laillier. — Sur la fermentation ammoniacale de l'urine, livr. 387, mars, p. 273.

Lallemand. — Sur la condensation magnétique dans le fer doux, livr. 396, décembre, p. 1075.

Lammine. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 503.

Lamparter. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 412.

Lamy. — Observations sur le procédé Deacon pour la fabrication du chlore, livr. 393, septembre, p. 814.

Landrin. — Papier de gombo. Analyse de la plante, livr. 396, décembre, p. 1089.

Lanza frères (à Turin). — Leur exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 499.

Laplace (général). — Sa mort, livr. 396, décembre, p. 1082.

Larich-Monnich. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 419.

Larive. — Sa mort, livr. 385, janvier, p. 74.

Lartigue. — Observations sur l'ascension Crocé-Spinelli, livr. 390, juin, p. 562.

Las-Marismas. — Nouvelle machine pneumatique, livr. 395, novembre, p. 1054.

Laussedat. — A le premier employé la photographie dans les observations astronomiques, livr. 392, août, p. 775; livr. 393, septembre, p. 861.

Laval. — Sur l'emploi des tuyaux de plomb dans le service des eaux potables, livr. 385, janvier, p. 76.

Lavergne. — Sur un moyen de préserver les vignes menacées du Phylloxera, livr. 387, mars, p. 275.

Le Bault de la Marinière. — Ravages produits par une trombe à la Ponèze, livr. 395, novembre, p. 1061.

Leblanc (Félix). — Composition de l'air dans les mines. Absence de la quantité d'oxygène nécessaire à la vie, livr. 387, mai, p. 405.

Lecco. — Sur les oxyphénylsulfites d'ortho et de paratoluidine, livr. 389, mai, p. 423. — Matière colorante analogue au Magdala, livr. 396, décembre, p. 1131.

Lechartier et **Bellamy.** — De la fermentation des fruits (Suite), livr. 396, décembre, p. 1079.

Lechatelier. — Dialyse du silico-aluminate de soude, livr. 390, juin, p. 549.

Lecoq de Boisbaudran. — Emploi du sulfure de carbone dans de petits tubes contre le Phylloxera, livr. 392 août, p. 773.

Lefebvre. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 417.

Lefort (Jules). — Sur le rôle du phosphore et des phosphates dans la putréfaction, livr. 389, mai, p. 464.

Leirens. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 503.

Lenoir. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 423.

Léopoldshall. — Usines chimiques. — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 409.

Lepeschkin. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 504.

Lesseps (Victor). — Recherches d'exploration aux Indes, livr. 396, décembre, p. 1081.

Lesueur. — Sur quelques sels acides, livr. 390, juin, p. 549.

Le Verrier. — Etoiles filantes de novembre, livr. 396, décembre, p. 1088.

Lewinsky frères. — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 422.

Lichtenstein. — Emploi du sable contre le Phylloxera, livr. 391, juillet, p. 675; livr. 394, octobre, p. 940.

Liebermann. — Action de l'acide nitreux sur les phénols, livr. 391, juillet, p. 635 et 643; livr. 396, décembre, p. 1121. — Synthèse de l'acide sulfo-anthraquinonique, livr. 394, octobre, p. 914.

Limousin. — Son exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 741.

Lindemann et **Comp.** — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 410.

List. — Sur le nouveau procédé de fabrication de la soude par l'ammoniaque de Solvay, livr. 394, octobre, p. 929.

Lockyer. — Sur les éléments existants dans le soleil, livr. 365, janvier, p. 78. — Son élection comme correspondant, livr. 386, février, p. 128. — La chimie céleste, livr. 392, août, p. 705.

Lœfasz. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 410.

Lorenz. — Préparation du stilbène et de quelques-uns de ses dérivés, livr. 396, décembre, p. 1127.

Lorenzo-Parodi. — Documents sur l'industrie du soufre en Sicile, livr. 393, septembre, p. 816.

Lowe. — Dosage du plomb dans les minerais, livr. 388, avril, p. 379.

Luca (S. de). — Action de la terre volcanique de la Solfatare sur les maladies de la vigne, livr. 385, janvier, p. 79.

Luck. — Dosage de l'anthracène, livr. 385, janvier, p. 37.

Lunebourg. — Saline et fabrique de produits chimiques. — Son exposition, livr. 389, mai, p. 408.

M

Malassez. — Numération et proportion des globules sanguins, livr. 385, janvier, p. 60.

Malligand et Mlle Brossard-Vidal. — Sur l'ébullioscope Vidal, livr. 391, juillet, p. 667.

Mannheim. — Société des fabriques de produits chimiques. — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 409.

Marès. — De la propagation du Phylloxera, livr. 385, janvier, p. 79 et 80. — Essai des mélanges de sulfure de chaux et de sulfate d'ammoniaque contre le Phylloxera, livr. 391, juillet, p. 674.

Marais (H.). — Action de l'eau sur le plomb laminé, livr. 386, février, p. 129.

Marié-Davy. — *Annuaire météorologique pour l'année 1874*, livr. 388, avril, p. 865. — Dosage de la chaux dans les eaux météoriques, livr. 389, mai, p. 399.

Marquardt. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 413.

Martha-Beker. — Hypothèse de l'éther impondérable et sur l'origine de la matière, livr. 396, décembre, p. 1076.

Martin de Brettes. — Bolide du 18 juillet, livr. 393, septembre, p. 851.

Massi. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 500.

Massot. — Son procédé pour purifier les huiles minérales, livr. 390, juin, p. 558.

Mathes et **Weber.** — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 409.

Mathey (Ollivier). — Son exposition à Vienne (diamantine), livr. 396, décembre, p. 1098.

Mathieu. — Sa réclamation contre M. Moncoq, livr. 390, juin, p. 549 et 562.

Mathieu et **Urbain.** — Du rôle des gaz dans la coagulation du sang, livr. 394, octobre, p. 944; livr. 395, novembre, p. 1055.

Matthews (John). — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 305.

Maumené. — Composition du permanganate de potasse, livr. 393, septembre, p. 851. — Développement des vapeurs rouges pendant la cuisson des jus sucrés, liv. 394, octobre, p. 944.

Maurice. — Son exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 740.

Mayence. — Société pour l'industrie chimique. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 412.

Mayençon et **Bergeret.** — De l'action des eaux douces sur le plomb métallique. Recherche du plomb par la méthode électrolytique, livr. 387, mars, p. 279. — Recherches qualitatives de l'arsenic dans les substances organiques et inorganiques, livr. 392, août, p. 778.

Mayer et **Wright** (A.). — Sur quelques produits d'oxydation et de décomposition des dérivés de la morphine, livr. 386, février, p. 120.

Meca. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 500.

Meister Lucius et **Bruning.** — Brevet pour la fabrication de l'alizarine artificielle, livr. 390, juin, p. 591.

Melsens. — Sur les charbons décolorants et leur production artificielle, livr. 393, septembre, p. 858.

Mène (Charles). — Sur les falsifications de la cire des abeilles avec la cire du Japon, livr. 391, juillet, p. 671. — Analyse des bières et malts, et des vins exposés au pavillon du Progrès, livr. 392, août, p. 776 et 779. — Analyse comparative des divers morceaux de viande connus sous différents noms dans le commerce de la boucherie, livr. 393, septembre, p. 859. — Mêmes analyses pour le veau, le mouton et le porc, livr. 394, octobre, p. 936.

Mercadier. — Sur les lois du mouvement vibratoire des diapasons, livr. 396, décembre, p. 1084.

Merck. — Son exposition à Vienne (très-riche et très-belle exposition d'alcaloïdes), livr. 396, décembre, p. 1095.

Merckel. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 411.

Merkel. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 412.

Merle et **Comp.** — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 414.

Merz et **Weith.** — Sur quelques dérivés de la diphénylamine, livr. 387, mars, p. 252.

Metchel. — Fabrication d'un bon coton-poudre, liv. 388, avril, p. 382.

Meunier (Stanislas). — Nature chimique du sulfure de fer (troïlite) contenu dans les fers météoriques, livr. 388, avril, p. 370.

Meyer (Victor). — Sur les composés nitrés de la série grasse (Suite), livr. 387, mars, p. 254; livr. 391, juillet, p. 639; livr. 394, octobre, p. 909.

Meyer (Victor) et **J. Loches.** — Les acides nitroliques, livr. 394, octobre, p. 909.

Meyer (Victor) et **J Tscherniak.** — Produits de substitution des dérivés nitrés de la série grasse, livr. 394, octobre, p. 917.

Michaelis (A.). — Sur les composés aromatiques du phosphore, livr. 388, avril, p. 371.

Miller et **Hochstetter** (C.). — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 419.

Millot. — Recherches sur les phosphates solubles destinés à l'agriculture, livr. 390, juin, p. 553.

Mœller. — Son exposition à Vienne (nombreuses sortes d'espèces d'huile de foie de morue), livr. 396, décembre, p. 1096.

Monclar. — Sur la panification des farines fournies par diverses graisses, livr. 385, janvier, p. 83.

Moncoq. — Son appareil pour la transfusion du sang, livr. 389, mai, p. 393.

Monestier (Charles). — Réclame, comme lui appartenant, l'idée d'avoir le premier pensé à *unir* le sulfure de carbone aux alcalis et au goudron, livr. 392, août, p. 773.

Monier (Emile). — Production de cristaux d'oxalate de chaux et de phosphate ammoniaco-magnésien en des cas déterminés, livr. 387, mars, p. 276.

Moreau. — Sur la quantité d'oxygène que contient, à diverses profondeurs, la vessie natatoire des poissons, livr. 396, décembre, p. 1089.

Morin (Henri). — Sur quelques bronzes de la Chine et du Japon à patine foncée, livr. 389, mai, p. 389. — *Ibid.* livr. 390, juin, p. 548.

Morin (le général). — Suivant lui, nos poudres de guerre n'ont rien à envier à celles de l'étranger, livr. 390, juin, p. 547. — Présentation d'un lingot de platine et d'iridium de 250 kilogrammes destiné à la Commission internationale du mètre, livr. 391, juillet, p. 669.

Morlot. — Expériences faites avec la chaux dont se servent les usines à gaz contre le Phylloxera, livr. 394, octobre, p. 936.

Morton (Henri) et **Carrington Bolton.** — Spectres de fluorescence et d'absorption des sels d'uranium, livr. 385, janvier, p. 24, et livr. 388, avril, p. 305. — Relations fluorescentes des sels basiques d'oxydes d'uranium, livr. 388, avril, p. 318; par Henri Morton seul.

Mouchez (capitaine). — Les trombes et les tourbillons, livr. 386, février, p. 131. — Nouvelles de l'expédition pour le passage de Vénus, livr. 396, décembre, p. 1077.

Muller. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 410.

Muller. — Lettre de La Hire mentionnant une boussole ayant des rapports avec la boussole circulaire de M. Duchemin, livr. 396, décembre, p. 1083.

Musculus. — Sur un papier réactif de l'urée, livr. 386, février, p. 137.

Mylius. — Nouveau robinet pour les burettes de Mohr, livr. 395, novembre, p. 1022.

N

Nack et **Comp.** — Son exposition à Vienne, livr. 389, 389, mai, p. 421.

Naquet. (Alfred). — Sur les effets du chanvre indien, livr. 386, février, p. 130.

Naudin. — Objections au procédé de l'arrachage des vignes pour la destruction du Phylloxera, livr. 393, septembre, p. 852.

Nencki. — Sur l'éther oxalique de la sulfo-urée, livr. 394, octobre, p. 915.

Neumann, correspondant de l'Académie. — Sa mort, livr. 385, janvier, p. 78.

Newcastle et Comp. — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 405.

Newcomb. — Son élection comme correspondant dans la section d'astronomie, livr. 386, février, p. 140.

Nitsche. — Notice sur la glycérine ; sa cristallisation par le froid est un moyen de la purifier, livr. 387, mars, p. 222.

Nordenskoold. — Ses découvertes geologiques dans les régions polaires, livr. 387, mars, p. 265. — Photographies des glaciers situés sur divers points de la côte du Spitzberg, livr. 388, avril, p. 366. — Annonce à l'Académie qu'une souscription est ouverte par l'Académie des sciences de Stockholm pour la publication des œuvres de Scheele, livr. 395, novembre, p. 1061.

Norvége. — Son exposition à Vienne, livr. 396, décembre, p. 1096.

Notting et **Ad. Kopp.** — Sur la racine de kawa et la kawaïne, livr. 394, octobre, p. 920.

O

Océanie. — Son exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 740.

Œchsner et **A. Pabst.** — De l'action de l'ammoniaque sur l'acétone, livr. 389, mai, p. 394.

Oliveira Souza. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 505.

Ollier. — Sa nomination comme correspondant en chirurgie, livr. 390, juin, p. 563.

Onimus. — De l'influence des substances albuminoïdes sur les phénomènes électro-capillaires, livr. 388, avril, p. 362. — Sur la génération de proto-organismes dans des milieux mis à l'abri des germes de l'air, livr. 393, septembre, p. 851.

Oppler. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 411.

Oranienburg. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 411.

Oré (docteur). — De l'anesthésie produite chez l'homme par les injections de chloral dans les veines, livr. 387, mars, p. 282 ; livr. 388, avril, p. 362 ; livr. 394, octobre, p. 937. — Injection d'ammoniaque dans les veines pour combattre les accidents produits par la morsure des vipères, livr. 389, mai, p. 399. — Observations de M. Thenard à ce sujet, et de MM. Cosson et Larrey, *ibid.*

Orient et Egypte. — Leur exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 505.

Orphanidés. — Son exposition à Vienne (178 espèces de bois), livr. 396, décembre, p. 1097.

Osten. — Sur les dérivés du diphényle, livr. 388, avril, p. 375.

Ostermayer. — Sur quelques dérivés du phénanthrène, livr. 396, décembre, p. 1125.

Ott (Adolphe). — Préparation de la safranine, livr. 395, novembre, p. 1068. — Préparation en grand de l'alizarine artificielle, livr. 396, décembre, p. 1131.

Otto Witte. — Son exposition à Vienne (caféine), livr. 396, décembre, p. 1095.

P

Papillon (Fernand). — Les progrès récents concernant l'analyse et les propriétés du sang, livr. 385, janvier, p. 59. — Sa mort et notices sur ses travaux, *ibid.*, p. 94.

Papillon et **Rabuteau.** — Recherches sur quelques points de l'anatomie et de la physiologie des poissons et des crustacés, livr. 385, janvier, p. 67.

Paquelin et **Joly.** — Sur la constitution du fer hématique, livr. 391, juillet, p. 672. — Recherches sur l'hématine, matière colorante du sang, livr. 396, décembre, p. 1077.

Parville (Henri de). — Sur les cyclones terrestres et solaires. Nouvel appareil pour enregistrer la direction des nuages, livr. 388, avril, p. 360.

Pasteur. — Réponse à une attaque de M. Trécul, livr. 385, janvier, p. 79. — Etude sur la bière. Nouveau procédé de fabrication pour la rendre inaltérable, livr. 387, mars, p. 225. — Production de la levûre dans un milieu minéral sucré, livr. 387, mars. p. 263. — Observations sur un mémoire de M. Alph. Guérin, livr. 389, mai, p. 387. — Récompense nationale à lui accordée pour ses travaux, livr. 392, août, p. 782.

Pays-Bas. — Leur exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 503.

Peligot. — Sur la cristallisation du verre et sa dévitrification, livr. 387, mars, p. 273. — Analyse du verre cristallisé ci-dessus, livr. 393, p. 875.

Pellarin. — Mode de contagion du choléra, livr. 391, juillet, p. 673.

Pellet. — Action de l'hydrogène sur le nitrate d'argent, livr. 390, juin, p. 552.

Perkin (W.-H.). — Action du brome sur l'alizarine, livr. 393, septembre, p. 847.

Perret. — Son exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 741.

Perrier (Edmond). — Appareil circulatoire des oursins, livr. 396, décembre, p. 1089.

Perse. — Son exposition à Vienne, livr. 396, décembre, p. 1097.

Personne. — Du chloral et de sa combinaison avec les matières albuminoïdes, livr. 386, février, p. 126.

Persoz (J.). — Observations relatives au blanchiment des tissus de laine, livr. 393, septembre, p. 862. — Brevet pour la préparation de matières lubrifiantes pour machines, wagons et voitures, livr. 394, octobre, p. 975. — Sur quelques propriétés des soies teintes en noir chargé, livr 396, décembre, p. 1113.

Persoz père. — Rappel de ses travaux sur les sels, livr. 396, décembre, p. 1080.

Petit. — Emploi de la chaux des épurateurs à gaz contre le Phylloxera, livr. 394, octobre, p. 941. — Son coaltar contre le Phylloxera, livr. 395, novembre, p. 1057.

Peyras. — Insecticide contre le Phylloxera, livr. 393, septembre, p. 862.

Pfund. — Théorie et pratique de la fabrication du vinaigre d'alcool, livr. 390, juin, p. 515.

Phillips. — Sur un nouveau spiral réglant des chronomètres et des montres, livr. 388, avril, p. 363.

Phipson. — Sur la distribution et la détermination du thallium, livr. 388, avril, p. 359. — Sur la présence d'argent métallique dans la galène, *ibid.*, p. 360.

Picot. — Mode de production des leucocytes du pus, livr. 392, août, p. 778.

Piernig. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 422.

Pierre (Isidore). — Action de l'eau distillée sur le plomb, livr. 390, juin, p. 560. — Action toxique particulière exercée à distance par le colchique d'automne, au moment de la floraison, livr. 394, octobre, p. 941.

Pietra-Santa. — Curabilité de la phthisie pulmonaire, livr. 396, décembre, p. 1082.

Pietro de Cian. — Son exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 742.

Piette. — Flûte néolithique, livr. 392, août, p. 776.

Planavergne. — Sur la théorie du vol des oiseaux. Réclamation contre M. Marey, livr. 387, mars, p. 267.

Planchon. — Le Phylloxera et les vignes américaines, à Roquemaure (Gard), livr. 390, juin, p. 551.

Plazanet. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 417.

Pons. — Engrais insecticide, livr. 393, septembre, p. 858.

Popper et **Comp.** — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 419.

Portier. — Se propose de semer de la graine de tabac au milieu des vignes, livr. 393, septembre, p. 856.

Pouchet (A.-Gabriel). — Action de l'acide nitrique sur la paraffine. Produits divers qui en résultent, livr. 393, septembre, p. 868. — Revue des méthodes d'analyses des produits industriels, livr. 393, septembre, p. 872 ; livr. 394, octobre, p. 945 ; livr. 395, novembre, p. 1061 ; livr. 396, décembre, p. 1139.

Poulenc et **Wittmann.** — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 417.

Prang. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 505.

Prat. — Nouveau fulminate à base de picrate de plomb, livr. 391, juillet, p. 614.

Prevost. — Sur l'action de la muscarine sur les sécrétions, livr. 393, septembre, p. 858.

Prillieux. — La production de la gomme dans les arbres fruitiers, considérée comme phénomène pathologique, livr. 390, juin, p. 557.

Q

Quetelet. — Sa mort. Notice sur ses travaux, livr. 388, avril, p. 361.

Quinquand. — Dosage de l'hémoglobine, livr. 385, janvier, p. 64.

R

Radau. — Le passage de Vénus du 9 décembre 1874, livr. 389, mai, p. 474. — L'industrie du soufre en Sicile, livr. 393, septembre, p. 816.

Rademacher et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 421.

Radominski. — Sur un phosphate de cerium renfermant du fluor, livr. 388, avril, p. 370.

Radziszewski et **Sokolowski** (A). — Action du soufre sur le benzoate de baryte, livr. 391, juillet, p. 634.

Rasteriajeff. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 504.

Reclam. — De la crémation des cadavres, livr. 389, mai, p. 484. — *Ibid.*, livr. 394, octobre, p. 974.

Regnon. — Passivité du fer, livr. 373, septembre, p. 856.

Rejou. — A proposé avant M. Portier de semer de la graine de tabac dans les vignes, livr. 393, septembre, p. 861.

Renaux. — Recette d'un engrais insecticide, livr. 393, septembre, p. 862.

République de Vénézuela. — Son exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 739.

Reverdin. — Comptes-rendus des mémoires publiés dans le *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, livr. 385, janvier, p. 34 ; livr. 387, mars, p. 252 ; livr. 388, avril, p. 371 ; livr. 371, juillet, p. 634 ; livr. 392, août, p. 754 ; livr. 394, octobre, p. 969 ; livr. 396, décembre, p. 1121.

Reynal. — Son exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 741.

Reynolds (Emerson). — Les alcools du silex et du quartz, livr. 386, février, p. 125.

Rhenania. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 408.

Rhodius. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 410.

Richlers et **Junker** (S.). — Études critiques pour servir à la connaissance du chlorure de chaux, livr. 388, avril, p. 349. — Réponse à la critique de F. K., livr. 392, p. 729.

Rieu. — La garance et l'alizarine artificielle. Sa lutte, livr. 385, janvier, p. 92.

Riffard. — Méthode de dosage du sucre au moyen du fer, livr. 385, janvier, p. 83.

Rigaud et **Leconte.** — Leur exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 741.

Ritter. — Mode de production du phosphore noir, livr. 386, février, p. 141.

Robert de Massy. — Son exposition à Vienne, livr. 389, juin, p. 417.

Robin (Charles). — Sa réclamation contre un passage du rapport de M. Bouley, livr. 392, août, p. 775.

Roche. — Son élection comme correspondant en astronomie, livr. 386, février, p. 128.

Rœchlingshœfer. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 422.

Rœthlinyshœfer. — Son exposition à Vienne (produits de la distillation du bois), livr. 396, décembre, p. 1096.

Rohart. — Action exercée par les terres sur les gaz insecticides, livr. 394, octobre, p. 938.

Rommier. — Sur l'emploi des alcalis du goudron de houille pour détruire le Phylloxera, livr. 389, mai, p. 398.

Roques et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 741.

Rosenstiehl. — Matières colorantes de la garance, livr. 395, novembre, p. 1054 et 1057. — Synthèse de la purpurine, *ibid.*, p. 1057.

Rosza Layos. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 422.

Roulin. — Sa mort, livr. 391, juillet, p. 673.

Rousseau et fils. — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 417.

Rousseau. — Emploi des résidus d'enfer contre le Phylloxera, livr. 393, septembre, p. 850.

Roux et **Sarrau.** — Leurs recherches sur les matières explosives, livr. 395, novembre, p. 1057.

Runcorn soap and alcali Comp. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 405.

Russie. — Son exposition à Vienne, livr. 396, décembre, p. 1097.

S

Saame et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 389,

mai, p. 413. — *Ibid.* (chloroforme et chloral), livr. 396, décembre, p. 1095.

Sachse. — Son exposition à Vienne (thymol, camphre de menthe), livr. 396, décembre, p. 1095.

SAINT-GOBAIN, CHAUNY et CIREY. — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 416.

Sainte-Claire Deville (Charles). — Relation des secousses de tremblements de terre éprouvées en Algérie, livr. 389, mai, p. 397.

Salleron. — Dosage de l'alcool dans l'eau, les vins et les liqueurs sucrées, livr. 390, juin, p. 553.

Sanin. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 505.

Sarlin et **Gazzagna.** — Leur exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 500.

Schaffner. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 418.

Schœl. — Préparation de la métatoluidine au moyen de l'aniline du commerce, livr. 385, janvier, p. 38.

Schœnebeck. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 408.

Scheele. — Souscription pour lui élever un monument et publier ses œuvres complètes, livr. 395, novembre, p. 1061.

Schering. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 413.

Scheurer-Kestner. — Sur le parti que l'on pourrait tirer des charrées de soude pour la préparation des sulfocarbonates, livr. 392, août, p. 773.

Schiesser. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 508.

Schimmel et **Comp.** — Leur exposition à Vienne (huiles éthérées et éthers de fruits), livr. 396, décembre, p. 1095.

Schlippe. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 505.

Schlœsing. — Absorption de l'ammoniaque de l'air par les végétaux, livr. 391, juillet, p. 677.

Schmidt (Ernest). — Sur le nitro-anthracène, livr. 388, avril, p. 374. — Sur la préparation du phénanthrène, *ibid.*, p. 375.

Schmidt et **Hœusch.** — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 414.

Schnorff frères. — Leur exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 506.

Schober. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 414.

Schorm. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 421. — *Ibid.* (coniine, méthylconiine), livr. 396, décembre, p. 1096.

Schræder (docteur). — Son exposition à Vienne (livr. 396, décembre, p. 1097.

Schubert, Tæschner et **Schwale.** — Leurs expositions à Vienne (pharmacies homœopathiques), livr. 396, décembre, p. 1095.

Schuchardt. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 413.

Schultz (A.). — Fixation des mordants de fer et d'alumine sur les tissus de coton, livr. 389, mai, p. 488 ; livr. 390, juin, p. 588 ; livr. 391, juillet, p. 647 ; livr. 393, septembre, p. 866. — Teinture des mordants de fer et d'alumine en alizarine artificielle, livr. 391, juillet, p. 652. — Application de l'indigo à la teinture et à l'impression, livr. 395, novembre, p. 994, et livr. 396, décembre, p. 1134.

Schultz (G.). — Sur les dérivés du diphényle, livr. 387, mars, p. 256.

Schutzenberger (Paul). — Faits pour servir à l'histoire de la levûre de bière, livr. 387, mars, p. 281. — Réponse à Béchamp, livr. 388, avril, p. 365. — Expériences concernant les combustions au sein de l'organisme animal, livr. 389, mai, p. 399. — Nommé suppléant de M. Balard au Collége de France, livr. 389, mai, p. 493.

Schutzenberger et **Risler** (Ch.). — Dosage de l'oxygène contenu dans le sang, livr. 385, janvier, p. 62.

Schwab. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 421.

Sclopis, Bechis et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 499.

Secchi. — Observation de l'éclipse solaire du 10 octobre 1874, avec le spectroscope, livr. 396, décembre, p. 1075.

Secretan. — Son objectif astronomique, livr. 390, juin, p. 563.

Sédillot. — Des plaies du trépan, livr. 396, décembre, p. 1088.

Seibert (à Friedberg). — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 411.

Sell et **Salzmann.** — Action du brome sur l'éthylate de sodium, livr. 391, juillet, p. 642.

Sevoz. — Absorption des gaz par les fils de fer recuits, livr. 396, décembre, p. 1079.

Siegwart (Edouard). — Photographies fondues dans le verre, livr. 390, juin, p. 508.

SILÉSIE. — Société des trois usines réunies. — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 408.

Smylh (George-A.). — Action de l'acide sulfurique sur les anilines substituées, livr. 396, décembre, p. 1123.

Smith, Pet et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 739.

SOCIÉTÉ ANONYME DES MANUFACTURES DE GLACES (à Sainte-Marie-d'Oignies). — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 503.

SOCIÉTÉ ANONYME DES USINES DE POTASSE ET D'ESPRIT-DE-VIN (Bohême). — Son exposition, livr. 389, mai, p. 421.

SOCIÉTÉ ANONYME DU GAZ (à Liége et à Verviers). — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 503.

SOCIÉTÉ ANONYME HONGROISE. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 422.

SOCIÉTÉ ANONYME POUR LA FABRICATION DE LA SOUDE (à Livourne). — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 499.

SOCIÉTÉ CHIMICO-PHARMACEUTIQUE HONGROISE. — Son exposition à Vienne, livr. 396, décembre, p. 1096.

SOCIÉTÉ DE PRODUITS CHIMIQUES de Moustier (en Sambre). — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 503.

SOCIÉTÉ DE SAINT-GOBAIN. — Brevet pour un procédé de traitement du sulfate de soude, et utilisation de ses dérivés, livr. 391, juillet, p. 688.

SOCIÉTÉ DES MINES de Stora-Kopparberg. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 504.

SOCIÉTÉ D'INDUSTRIE CHIMIQUE DE MAYENCE. — Son exposition à Vienne, livr. 396, décembre, p. 1095.

SOCIÉTÉ NATURALISTE DES GRISONS (à Coire). — Son exposition à Vienne (eaux minérales), livr. 396, décembre, p. 1098.

SOCIÉTÉ POUR L'EXPLOITATION DES MINES DE POTASSE ET DES SALINES de Kalusz. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 421.

SOCIÉTÉ PRIVILÉGIÉE IMPÉRIALE-ROYALE, à Moldawa (Hongrie). — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 419.

Solvay (Ernest), à Couillet, près Charleroy. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 501.

Souza (Oliveira). — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 505.

Spence, Berger et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 406.

Sprengel (Hermann). — Nouvelle classe de matières explosives qui ne font pas explosion pendant leur fabrication, leur conservation et leur transport, livr. 395, novembre, p. 1031.

Springmuhl. — Impuretés et falsifications du vert d'aniline, livr. 393, septembre, p. 876.

Stark (J.-D.). — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 420.

Starke et Kammerer. — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 422.

Stassfurth. — Usine chimique. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 410.

Steffens et **Comp.** — Leur exposition à Vienne (essences de fruits), livr. 396, décembre, p. 1095.

Storck et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 417.

Struve (Henry). — Recherche de l'acide prussique au point de vue de la médecine légale, livr. 390, juin, p. 538.

Studer. — Son élection comme correspondant en géologie, livr. 391, juillet, p. 675.

Suède et Norvége. — Leur exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 504 ; liv. 396, décembre, p. 1095.

Suisse. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 506; livr. 396, décembre, p. 1097.

Sullivan (Cornélius O'). — Produits de transformation de l'amidon, livr. 387, mars, p. 210.

T

Tastes. — L'hiver de 1874. Théorie pour prévoir ce qu'il sera, livr. 387, mars, p. 277 ; livr. 388, avril, p. 365.

Tchébichef. — Sa nomination comme associé étranger, livr. 390, juin, p. 563; et sa lettre de remerciements pour cette élection, livr. 392, août, p. 778.

Tellier. — Emploi de la chaleur pour la destruction, chez l'homme et les animaux, des ferments parasitiques, livr. 391, juillet, p. 673. — Sa machine frigorifique pour conserver les viandes. Rapport de M. Bouley, livr. 395, novembre, p. 1056.

Terreil. — Nouvelles recherches sur la préparation du kermès, livr. 385, janvier, p. 82. — Nouvel appareil pour doser les tannins contenus dans les diverses matières astringentes employées dans la tannerie, livr. 388, avril, p. 366.

Theegarten (Albert). — Sur le chlorobromacétone, livr. 385 janvier, p. 36.

Thenard. — Acétylène liquéfié et solidifié sous l'influence de l'effluve électrique, livr. 387, mars, p. 265. — Sur l'emploi possible du sulfocarbonate de baryte contre le Phylloxera, livr. 395, novembre, p. 1053.

Tholozan. — Son élection comme correspondant en médecine, livr. 391, juillet, p. 675.

Thompson (Sir Henry). — Traitement des corps après la mort, ou crémation, livr. 394, octobre, p. 883.

Thorn (William). — De la préparation de l'acide oxalique au moyen de la sciure de bois, du son et du lignose, livr. 386, février, p. 99.

Tiemann. — Appréciation des méthodes pour analyser l'eau, livr. 387, mars, p. 199.

Tiemann (Ferd.) et **Haarmann** (Wilh.). — Sur la coniférine et sa transformation en vanilline, livr. 390, juin, p. 562 et 577. — Annonce, par M. Hofmann, de l'exploitation en grand de cette vanilline, livr. 394, octobre, p. 942.

Tissandier. — Composition des poussières de l'atmosphère, livr. 389, mai, p. 390.

Tisserand. — Son élection comme correspondant en astronomie, livr. 387, mars, p. 269.

Tissier (au Conquet). — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 417.

Topfer. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 411.

Treeul. — Son attaque du dernier mémoire de M. Pasteur sur la levûre de bière, livr. 385, janvier, p. 77 ; et livr. 387, mars, p. 263.

Tresca. — Rapport sur un mémoire de M. Marey concernant le point d'appui de l'aile sur l'air, livr. 387, mars, p. 278. — Répartition de la chaleur développée par le choc, livr. 391, juillet, p 674.

Tribe. — Flacon à densité pour les liquides volatils ou s'enflammant à l'air, livr. 395, novembre, p. 1020.

Tronc. — Bons effets du tabac en fumure contre le Phylloxera, livr. 393, septembre, p. 361.

Troost et **Hautefeuille.** — Sur le palladium hydrogéné, livr. 388, avril, p. 366. — Sur les chaleurs de combustion des diverses variétés de phosphore rouge, livr. 388, avril, p. 369. — Sur les combinaisons de l'hydrogène avec les métaux alcalins, livr. 389, mai, p. 388. — Densité de l'hydrogène combiné aux métaux, *ibid.*, p. 399.

Trouvé. — Sur une nouvelle disposition de la pile hydro-électrique, livr. 386, février, p. 130.

Truchot. — Sur la présence de la lithine dans le sol de la Limagne et dans les eaux minérales d'Auvergne. — Dosage de cet alcali au moyen du spectroscope, livr. 390, juin, p. 548.

Tunis et Maroc. — Leur exposition à Vienne, livr. 396, décembre, p. 1097.

Turquie. — Son exposition à Vienne, livr. 396, décembre, p. 1097.

U

Unger (à Hanovre). — Son étude de l'outremer au point de vue de sa composition. Analyses nombreuses, livr 394, octobre, p. 944.

Uschkoff. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 505.

V

Vaillant (feu le maréchal). — Son legs à utiliser, livr. 395, novembre, p. 1056.

Valenciennes. — Métallurgie du bismuth, livr. 386, février, p. 185.

Vallhonesta (José). — Sa lettre sur le contraste des couleurs, livr. 393, septembre, p. 878.

Van der Elest et **Matthès.** — Leur exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 503.

Versmann (Frederik). — L'anthracène et l'alizarine artificielle. Conférence sur la distillation du goudron pour obtenir l'anthracène, et moyen d'en reconnaître la richesse et pureté, livr. 389, mai, p. 433.

Violette. — Distribution du sucre et des principes minéraux dans la betterave, livr. 396, décembre, p. 1076.

Violle. — Sur la température du soleil, livr. 392, août, p. 772. — Observations de Henri Sainte-Claire Deville et Berthelot, *ibid.*, p. 772 et 773. — Température du soleil, livr. 395, novembre, p. 1056.

Vogt et **Hennuyer.** — Sur la transformation du toluène en orcine et en orcéine. Brevet, livr. 390, juin, p. 591.

Vohl. — Les savons mous et leur fabrication, livr. 386, février, p. 112. — Emploi du savon dans l'industrie textile, livr 387, mars, p. 217.

Volhard (J.). — Sur la sulfo-urée et la guanidine, livr. 388, avril, p. 373.

Volpicelli. — Sur un phénomène physiologique produit par excès d'imagination, livr. 394, octobre, p. 939. — Sur l'influence électrique, livr. 396, décembre, p. 1089.

Von Brunfaut. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 422.

Von Furtembach. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 412.

Vorster et **Grunceberg.** — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 410.

Vulpian. — De la réunion bout à bout des fibres nerveuses sensitives avec des fibres motrices, livr. 387, mars, p. 266.

W

Wagenmann. Seybel et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 418.

Wagner (docteur), à Pesth. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 422.

Wagner (P.). — Action des alcalis sur les nitramines, livr. 387, mars, p. 257.

Wallach. — Faits pour servir à la connaissance du chloral, livr. 395, novembre, p. 1024.

Weber et **Zincke.** — Sur les produits secondaires dans la préparation du benzyltoluol, livr. 396, décembre, p. 1129.

Weith. — Sur la carbodiphénylimide, livr. 387, mars, p. 261. — Oxydation de l'acide orthotoluylique en acide phtalique, livr. 396, décembre, p. 1124.

Weith et **Bindschedler.** — Nouveau mode de formation de l'acide phtalique, livr. 396, décembre, p. 1128.

Weldon. — Sur la fabrication du chlore, livr. 394, octobre, p. 891.

Wenzierl. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 423.

Werotte. — Son exposition à Vienne, livr. 390, juin, p. 503.

Westphal. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 414.

Weselsny. — Action de l'acide nitreux sur l'orcine, livr. 391, juillet, p. 636.

Weyrich. — Procédé pour doser la caféine dans le thé, livr. 395, novembre, p. 1013.

White et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 392, août, p. 739.

Wichelhaus. — Matière colorante jaune dérivée du cressol, livr. 380, avril, p. 376.

Wilkin et **Clark.** — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 407.

Wilhelmi. — Son exposition à Vienne (essence d'amandes amères), livr. 396, décembre, p. 1095.

Williamson. — Son élection de correspondant en chimie, livr. 385, janvier, p. 71.

Witt (Otto N.). — Emploi du prussiate jaune desséché, en place du cyanure de potassium, pour la préparation des composés cyanurés organiques, livr. 388, avril, p. 322.

Witte. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 413.

Wolcott (Gibbs). — Appareil pour les évaporations à siccité, livr. 395, novembre, p. 1023; — pour opérer les réduct ons d'oxydes, livr. 395, novembre, p. 1023.

Wolters. — Détermination de l'acide hypochloreux en présence du chlore, de l'acide chloreux et de l'acide chlorique, livr. 386, février, p. 109.

Woodward. — Nouvelle forme d'appareil pour le dégagement des gaz, livr 395, novembre, p. 1022.

Wright. — Action du chlorure de zinc sur la codéine, livr. 393, septembre, p. 843. — Etude sur le chlorhydrate de narcéine, livr. 393, septembre, p. 845.

Wuidsbach. — Son exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 421.

Wunsche et **Gœring.** — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 410.

Wurster et **Nœtting.** — Préparation de la résorcine au moyen de la binit obenzine, livr. 396, décembre, p. 1121.

Wustenhagen et **Comp.** — Leur exposition à Vienne, livr. 389, mai, p. 410.

Wyss. — Action de l'hydrogène sulfuré sur le chloral hydraté, livr. 388, avril, p. 321.

Z

Zenger. — Sur une méthode d'agrandissement photographique pour les observations astronomiques, livr. 389, mai, p. 394.

Zimmer. — Son exposition à Vienne. livr. 389, mai, p. 412. — *Ibid.* (alcaloïdes, sulfate de quinine, sels de quinine; 28 sels différents), livr. 396, décembre, p. 1095.

Zinin. — Son élection comme correspondant en chimie, livr. 385, janvier, p. 72.

FIN

DES DEUX TABLES DU MONITEUR SCIENTIFIQUE POUR L'ANNÉE 1874.

49223 PARIS. — Typographie et Lithographie de Ve RENOU, MAULDE, et COCK, rue de Rivoli, 144.

LIBERTÉ. — ÉGALITÉ. — FRATERNITÉ.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE.

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES.

Travaux publés à l'étranger.

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES.

JOURNAL MENSUEL.

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.
On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

385e Livraison. JANVIER. Année 1874.

Avis. — Nous prions nos Abonnés de France et de l'étranger de vouloir bien renouveler de suite leur abonnement pour 1874. Ceux d'entre eux qui ne voudraient plus du journal sont priés de nous renvoyer le numéro de janvier avec leur nom, et d'affranchir avec un timbre de 25 centimes pour la province et 15 centimes pour Paris. Dr QUESNEVILLE.

SOMMAIRE.

Pages

Recherches expérimentales sur l'action de l'électricité sur les gaz ; par M. B.-C. Brodie..... 7

Sur les spectres de fluorescence et d'absorption des sels d'uranium ; par MM. les docteurs Henri Morton et Carrington Bolton (suite)..... 24

Comptes-rendus des mémoires publiés dans le Bulletin de la Société chimique de Berlin ; par M. F. Reverdin..... 34

Sur les acétones de la série aromatique et les chlorures acides. — Sur la décomposition de quelques acétones aromatiques au moyen de la chaux sodée. — Sur le chlorobromacétone. — Dérivés de la glycérine. — Dosage de l'anthracène. — Préparation de la métatoluidine. — Dosage de l'alcool méthylique dans l'esprit de bois du commerce. — Nouvelle synthèse du glycocolle..... 34

De l'essai des eaux potables ; par M. le docteur F. Fischer..... 40

De la purification de l'eau et de l'action de l'éponge de fer sur l'eau impure ; par M. le docteur Gustave Bischof..... 49

Les progrès récents concernant l'analyse et les propriétés du sang ; par M. F. Papillon..... 59

Recherches sur quelques points de l'anatomie et de la physiologie des poissons et des crustacés, faites au laboratoire de Concarneau ; par MM. Rabuteau et F. Papillon..... 67

Académie des sciences..... 70

SÉANCE DU 24 NOVEMBRE 1873. — Développement de polypes et de leur polypier ; par M. Lacaze-Duthiers. — Élections comme correspondants de MM. Williamson et Zinin. — Note sur les cyclones terrestres et les cyclones solaires ; par M. H. de Parville. — Sur l'action physiologique et thérapeutique du chlorhydrate d'amylamine ; par M. Dujardin-Beaumetz, etc., etc..... 70

Page

Séance du 1er Décembre. — Mort de M. de la Rive. — Sur les trombes terrestres et solaires; par M. Faye. — M. le général Morin fait part de ses observations au sujet de ce mémoire. — Septième note sur le guano; par M. Chevreul. — Sur l'emploi des tuyaux de plomb pour la conduite des eaux potables; par M. E. de Laval. — M. Champouillon dit aussi son mot. — Sur les pigeons voyageurs revenus à Paris pendant le siége; par M. W. Fonvielle, etc., etc..... 74

Séance du 8 Décembre. — Mort de M. Gay. Notice sur ses travaux. — M. Trécul et M. Pasteur. — M. Favre demande un prix Lacaze. — Nouvelles recherches de M. Lockyer sur les éléments existants dans le soleil, etc., etc..... 77

Séance du 15 Décembre. — Réponse de M. Pasteur à M. Trécul. — De la propagation du Phylloxera; par M. Marès. — Action de la terre volcanique de la solfatare de Pouzzoles sur les maladies de la vigne; par M. S. Luca. — Des eaux de puits en général; par M. E. Decaisne, etc..... 78

Séance du 22 Décembre. — Sur la déperdition du magnétisme; par M. Jamin. — Sur les composés oxygénés de l'azote; par M. Berthelot. — Résultat des expériences faites par la commission de la maladie de la vigne; par M. H. Marès. — Élections comme correspondants de MM. Angstrœm, Billet. — Nouvelles recherches sur la préparation du kermès; par M. A. Terreil. — Sur la panification des farines fournies par diverses graines; par M. Monclar. — Lettre de M. Duchemin sur sa boussole circulaire..... 79

Méthode de dosage du sucre au moyen du fer; par M. Edmond Riffard. 83

Application de la dynamite au brisement des pièces d'artillerie en fonte; par MM. Champion, Pellet et Grenier..... 85

Recherches sur les huiles minérales de Buxière-la-Grue et de Cordesse; par M. Jules Joffre..... 88

Effets de l'eau de savon sur les métaux incandescents..... 91

Action du gaz de la houille sur le caoutchouc..... 91

La garance et l'alizarine artificielle. — Lettre de M. A. Rieu..... 92

Lettre de M. E. Duchemin sur sa boussole circulaire..... 93

Nécrologie. — Mort de M. Fernand Papillon..... 94

Publications nouvelles..... 95

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Les Merveilles de l'industrie, suite aux *Merveilles de la science*; par Louis Figuier.

Cet ouvrage, en cours de publication, et dont 10 séries sont en vente, est orné d'un grand nombre de gravures qui seront au moins au nombre de 1,000, et dont la valeur artistique ne peut être dépassée dans un pareil ouvrage. L'auteur a adopté un plan régulier pour la suite des notices qui composeront son recueil. Il distribue en quatre groupes les industries qui existent aujourd'hui en France et à l'étranger :

1° Les industries chimiques; 2° les industries mécaniques; 3° les industries des mines et des métaux; 4° les industries agricoles et alimentaires.

Les 10 premières séries, formant le 1er volume, ont paru. — Prix : 10 fr. — En vente chez Furne, Jouvet et Cie, 45, rue Saint-André-des-Arts. Paris.

Histoire des astres, astronomie pour tous; par J. Rambosson, lauréat de l'Institut de France (Académie française et Académie des sciences). — 1 vol. gr. in-8° raisin, illustré de 3 cartes célestes et de 10 planches en couleur, et de 63 gravures noires. — Broché, 10 francs; relié doré, 14 francs. — Paris, librairie Didot.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR L'ACTION DE L'ÉLECTRICITÉ SUR LES GAZ.

Par B.-C. Brodie, F. R. S.

(Traduit de l'anglais pour le *Moniteur scientifique*, par M. Auguste Guiot, et revu par l'auteur.)

Action de l'électricité sur l'oxygène.

Les pages suivantes contiennent les premiers résultats d'une longue suite d'expériences appliquées à la recherche de l'action de l'électricité sur certains gaz. L'instrument employé pour soumettre les gaz à cette action était le tube d'induction de Siemens (1), cet appareil, admirable dans sa simplicité, qui nous procure les moyens, non-seulement d'opérer sur les gaz, mais encore de recueillir les produits de l'expérience pour les examiner et en faire l'analyse. Il rend pratiquement possible d'utiliser dans l'investigation chimique la grande puissance de la bobine de Ruhmkorff, et met à notre disposition un nouvel engin de recherches. Les résultats que j'ai déjà obtenus ont une importance suffisante pour justifier l'espoir qu'on reconnaîtra, dans les influences de l'électricité sur l'état et les propriétés des gaz, un champ d'exploration aussi vaste et non moins digne d'intérêt que l'électrolyse des liquides. Dans ce premier mémoire, je me borne à traiter de l'action de l'électricité sur le gaz oxygène ; des recherches subséquentes, dont j'espère pouvoir prochainement communiquer les résultats à la Société, ont pour objet les actions électriques sur l'acide carbonique et l'oxyde de carbone.

Les travaux persévérants de Schœnbein sur l'ozone n'ont jeté que peu de lumière sur la nature de ce corps, principalement par la raison qu'il négligeait l'emploi des instruments les plus nécessaires au chimiste, et ne chercha que rarement à obtenir quelque mesure quantitative des effets qu'il observait; aussi, presque tout ce que l'on sait aujourd'hui sur l'ozone n'est-il pas dû à Schœnbein, qui en avait fait l'étude de sa vie, mais à d'autres investigateurs.

Dans un mémoire publié dans les *Archives de l'électricité* pour 1845 (2), Marignac et de La Rive établirent ce fait important que de l'ozone se produit par l'action de l'étincelle électrique sur le gaz oxygène pur et sec, un fait démontré péremptoirement un peu plus tard, en 1852, par les recherches de MM. Frémy et Becquerel (3), qui découvrirent que si l'on faisait passer des étincelles électriques à travers du gaz oxygène confiné dans un vase clos avec le contact de l'iodure de potassium ou de l'argent humecté, au bout d'un temps suffisant, l'oxygène était totalement et complétement absorbé par ces substances. Il fut ainsi prouvé que, pour la formation de l'ozone, l'oxygène seul est nécessaire; et, par suite, s'évanouirent ces théories fondées sur des expériences incomplètes ou erronées, suivant lesquelles les propriétés communiquées à l'oxygène par l'action de l'électricité devaient être attribuées à la formation de très-petites quantités d'acide nitreux ou de peroxyde d'hydrogène (4). A la même époque, Marignac et de La Rive exprimèrent leur conviction que le changement qui s'operait dans les propriétés des gaz n'était dû à l'adjonction d'aucune substance spéciale, mais à une condition ou état particulier de l'oxygène déterminé par l'action électrique, état dans lequel « les affinités étaient exaltées, » et ils proposèrent, en conséquence, d'abandonner la dénomination d'ozone, pour la remplacer simplement par l'expression de gaz oxygène électrisé.

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. CII, p. 120.

(2) Tome V, p. 5.

(3) *Annales de chimie*, 3e s., t. XXXV, p. 62.

(4) Williamson, *Annales de chimie et de pharmacie*, t. LXI, p. 13. — Baumert, *Poggendorff's Annalen*, vol. LXXXIX, p. 38.

Ils ne parurent certainement avoir aucun soupçon de l'existence de l'ozone comme constituant une entité chimique individuelle distincte de l'oxygène.

Andrews et Tait (1) firent ensuite une très-importante addition à nos connaissances sur le sujet, au moyen d'expériences délicates et ingénieuses dont ils formulèrent ainsi les conclusions : 1° Sous l'action électrique, qu'ils employaient sous la forme nommée « décharge silencieuse, » l'oxygène subit une contraction de volume dépendante de la durée de cette action, mais ne dépassant jamais une certaine limite, qui était atteinte dans leurs expériences lorsque le volume du gaz s'était réduit d'un douzième; 2° lorsque le gaz, ainsi contracté, était chauffé à 300 degrés, il reprenait son volume primitif; 3° lorsqu'une solution d'iodure de potassium était introduite dans le gaz contracté, il se dégageait une quantité d'iode équivalente à la quantité d'oxygène qui avait disparu par la contraction, mais il n'en résultait aucun changement dans le volume du gaz; 4° le gaz qui avait été soumis à cette opération sur l'iodure de potassium ne se dilatait pas par un échauffement à 300 degrés.

Andrews et Tait ne proposent aucune explication suffisante de ces remarquables résultats de leurs expériences. « Pour rendre, disent-ils, ces résultats compatibles avec l'opinion qui considère l'ozone comme une forme allotropique de l'oxygène, il faut nécessairement admettre que sa densité surpasse immensément celle de tout gaz connu, puisque, comme on le voit par la première et la deuxième série d'expériences, sa densité devrait être cinquante ou soixante fois celle de l'oxygène, et que, d'après la troisième série, elle devrait être infinie; on voit qu'en vertu des premières, cette densité serait seulement six fois moindre que celle du métal lithium, et qu'elle placerait le corps parmi les solides ou les liquides plutôt que parmi les gaz (*loco citato*, p. 116 et 117); » et sans rejeter positivement l'hypothèse allotropique, ils cherchent l'origine de l'ozone dans une décomposition de l'oxygène, s'efforçant d'expliquer les phénomènes de ce point de vue.

Il y a cependant sur la constitution de l'ozone une hypothèse qui se présenterait naturellement à l'esprit d'un chimiste profondément convaincu de la dualité de la nature de l'oxygène, et qui rendrait compte des faits d'une manière aussi simple que satisfaisante. Cette hypothèse semble avoir été produite pour la première fois par Odling, dans son *Manuel de chimie*, publié en 1861, d'où j'extrais le passage suivant (page 94) : « Si nous considérons l'ozone comme un composé d'oxygène avec de l'oxygène, et la contraction comme une conséquence de la combinaison, si, en outre, nous supposons qu'une des deux quantités d'oxygène ait été absorbée par un réactif, l'autre quantité deviendra libre et prendra, en se dilatant, tout le volume qui convient à son nouvel état. Par exemple, si l'on suppose trois volumes d'oxygène condensés en deux volumes par le fait de leur combinaison mutuelle, et qu'un tiers de l'oxygène de la combinaison soit absorbé par du mercure, les deux tiers restants, mis en liberté, se dilateront jusqu'à ce qu'ils occupent les deux volumes qu'ils occupaient avant la combinaison

$$\overset{-}{O}\overset{+}{O}\overset{-}{O} + \overset{+}{Hg^2} = \overset{+}{Hg^2}\overset{-}{O} + \overset{+}{O}\overset{-}{O}. »$$

Postérieurement, Soret (2) découvrit que si de l'huile de térébenthine ou de l'huile de cinnamome est mise en contact avec de l'oxygène contenant de l'ozone tel qu'on l'obtient par électrolyse, une diminution se produit dans le volume du gaz. Soret conclut de ses expériences que cette diminution en volume était égale au double de la dilatation qu'une autre portion du même gaz subissait lorsqu'il était chauffé, ou (ce qui devait être la même chose) au double du volume d'oxygène absorbé du même gaz par l'iodure neutre de potassium.

Tout en reconnaissant que cette proposition est vraie en elle-même, du moins pour de l'ozone obtenu par l'action de l'électricité d'induction sur l'oxygène, je crois pouvoir dire que les expériences de Soret ne justifient nullement sa conclusion. La moyenne du rapport de la diminution observée en volume à l'oxygène absorbé par l'iodure neutre de potassium était, dans le cas d'un premier groupe de cinq expériences, 2.4, qui ne peut être considéré,

(1) *Philosophical Transactions*, 1860, p. 113.
(2) *Annales de chimie et de physique*, t. VII, p. 113.

même approximativement, comme le nombre théorique 2; et pareillement un second groupe de sept expériences donnait, pour la moyenne de ce rapport, 1.81, valeur qui s'écarte trop, en sens contraire, du nombre théorique. Soret, il est vrai, donne la préférence au second résultat, et particulièrement à celui que donnent trois des sept dernières expériences qui s'accorde mieux que les autres avec la théorie, mais il ne paraît pas que cette préférence soit motivée par une supériorité des expériences elles-mêmes. Le fait est que les expériences de Soret ne donnent aucune valeur précise pour ces contractions, et qu'elles sont affectées de trop graves erreurs pour fournir une base à une théorie quelconque.

Cet insuccès ne saurait mettre en suspicion l'habileté reconnue de l'expérimentateur, mais il accuse la défectuosité de la méthode expérimentale qui était mise en pratique.

A l'époque où Soret publiait ses expériences, je me trouvais engagé dans mes propres recherches sur le même sujet, et j'avais déjà constaté la nature de la contraction (discutée ci-après) que subit un gaz électrisé en traversant une solution d'hyposulfite neutre de soude. Des circonstances nombreuses et indépendantes de ma volonté sont venues malheureusement interrompre et contrarier mes recherches, et m'ont empêché jusqu'à présent d'en mettre les résultats sous les yeux de la Société.

Section Ire.

Les grandes difficultés du problème, quand on en cherche une solution exacte, naissent de l'absence d'une méthode expérimentale qui ait également ce caractère d'exactitude. Or, je vais décrire un appareil qui fait disparaître ces difficultés, en fournissant du gaz électrisé en quantité si copieuse qu'on peut le soumettre par portions successives à l'action des divers réactifs, et donnant, en outre, une évaluation des volumes aussi exacte que facile.

L'oxygène employé dans les expériences était obtenu, soit par décomposition du chlorate de potasse pur, soit par électrolyse de l'acide sulfurique dilué. Dans le premier cas, l'oxygène était recueilli dans un des récipients de gaz avec emploi d'acide sulfurique qui sont décrits ci-après, d'où il passait dans le tube d'induction. Dans le second cas, il parcourait immédiatement le tube d'induction à sa sortie de l'appareil générateur. Voici le détail des dispositions pour ce dernier procédé, que j'ai pratiqué dans toutes mes expériences, à l'exception des premiers essais, parce qu'il présente de grands avantages.

La Fig. 1 représente le vase dans lequel l'oxygène était engendré. *a* est un vase de verre, ressemblant à un petit récipient à gaz, l'ouverture étant en bas; il est cimenté sur le fond d'un vase en terre poreuse *b* qui ferme l'ouverture. *c* est un anneau en coke, formé par une section de l'un des cylindres employés dans la pile à charbon de Bunsen; à cet anneau est attaché un fil de platine *d*. Dans l'intérieur de ce vase de verre est une plaque de platine à laquelle est fixé un second fil *e* du même métal, qui traverse un bouchon en caoutchouc. Le tout est immergé dans une jarre de verre contenant de l'acide sulfurique dilué, dont le vase *a* est pareillement plein en partie. Le fil *d* est relié au zinc, et le fil *e* au platine terminal d'un arrangement voltaïque composé de trois ou quatre éléments de Grove; l'hydrogène se dissipe dans l'air extérieur, et l'oxygène, à mesure qu'il se dégage, passe dans le tube *f*, renflé en boules *g* symétriquement inclinées, à moitié pleines d'iodure de potassium destiné à détruire les traces d'ozone qui pourraient se trouver dans le gaz et influer sur le résultat de l'expérience.

L'oxygène s'écoule lentement du tube *f* dans un tube de la forme représentée par la Fig. 2, contenant de l'acide sulfurique concentré parfaitement pur, les deux tubes étant attachés l'un à l'autre en *g* par une ligature en caoutchouc. Le gaz, ainsi purgé de son humidité par l'acide sulfurique, subit encore l'action dessiccative d'une certaine quantité d'acide phosphorique anhydre contenu dans trois petites boules fixées à l'intérieur du même tube, et il entre alors dans le tube d'induction.

La Fig. 3 montre le tube d'induction, qui ne diffère pas fondamentalement de celui qu'a inventé Siemens, et qu'il a décrit dans les *Poggendorff's Annalen* (*loc. cit.*). Toutefois, il n'est pas recouvert d'étain, comme dans l'arrangement de l'illustre inventeur, mais le tube intérieur est rempli d'eau dans laquelle plonge un des fils terminaux de la bobine Ruhmkorff, tandis que le tube lui-même est immergé dans un vase plein d'eau en communication avec

l'autre fil terminal. Le gaz pénètre en *h* dans l'appareil, il passe sur l'acide phosphorique anhydre des trois renflements *t*, il traverse l'espace étroit *k* d'un tube à l'autre, et c'est alors qu'il subit l'action électrique; le gaz électrisé passe sur une nouvelle quantité d'acide phosphorique anhydre contenu dans les trois auges *l*, et il arrive finalement en *m*.

Le gaz n'est donc soumis à l'action électrique que dans un état de siccité absolue, et c'est une condition essentielle pour la production d'un grand volume d'ozone. Cette production dépend aussi de la température à laquelle se fait l'opération. On doit éviter l'élévation de température que tend à produire l'action électrique, et on l'évite en plaçant des fragments de glace dans l'intérieur du tube, ainsi que dans l'eau que contient le cylindre extérieur dans lequel le tube d'induction est immergé. Si l'on désire une température encore plus basse, on remplace la glace par un mélange de glace et de sel marin, et l'on remplit le tube intérieur de ce mélange réfrigérant. Après l'introduction de la glace simple ou mélangée, on doit envelopper d'une flanelle épaisse le tube qui la contient. Par ce moyen, la température peut être facilement maintenue à 0 ou même à — 10 degrés pendant une durée de six à huit heures.

Le gaz électrisé est reçu et conservé dans un récipient, ou réceptacle à gaz, pour les expériences auxquelles il est destiné, représenté Fig. 4. De ce côté du tube d'induction, les ligatures en caoutchouc ne peuvent plus être employées, parce que le caoutchouc est instantanément corrodé par les plus légères traces d'ozone; en conséquence, pour la jonction des tubes on a recours à la paraffine. A cet effet, on fait glisser autour des deux tubes un bout de tube qui les enveloppe au point où ils se rejoignent, le tube enveloppant n'étant séparé des tubes enveloppés que par un espace capillaire; pour cimenter la jonction, on fait fondre un morceau de paraffine pure, et l'on fait en sorte que la paraffine s'introduise dans l'espace capillaire et le remplisse. Quand la paraffine est solidifiée, les tubes sont unis l'un à l'autre par une soudure qui est parfaitement à l'épreuve de l'air et des plus fortes pressions, aussi bien qu'inattaquable par l'ozone. Cette soudure très-simple est un trait caractéristique de cet arrangement, et sans doute elle pourrait rendre de grands services dans beaucoup d'autres formes d'appareils.

Le récipient de gaz électrisé se compose d'une cloche de verre *p*, suspendue dans l'intérieur d'un cylindre de verre *q* au moyen d'un bouton de verre traversant un couvercle ou bonnet de bois qui ferme le haut de la jarre; ce bonnet est formé de deux pièces qui peuvent se séparer, et qui s'unissent après l'introduction de la cloche, afin de la tenir suspendue. Le bonnet de bois est garni intérieurement de paraffine qui le protége contre un contact accidentel avec des acides. Cependant il serait préférable de le faire totalement en verre, ce qui serait facile.

A un niveau supérieur est placée une jarre de verre *r* contenant de l'acide sulfurique pur et concentré; cette jarre communique par un tube en siphon *s* (dans lequel est un robinet de verre) avec le cylindre *q*. Cette jarre supérieure, que je nommerai le *réservoir*, est fermée par un couvercle de bois *t*, qu'il serait aussi préférable de construire en verre, à travers lequel passe le siphon, ainsi qu'un second tube de verre *u*. Le gaz arrive du tube en *n*, d'où il passe dans le récipient, par une disposition de tubes que l'inspection du dessin fait le mieux comprendre.

Il me reste à faire voir comment l'appareil est mis en fonction. On introduit dans le réservoir *r* la quantité d'acide sulfurique concentré exactement nécessaire pour remplir la cloche de verre *p* et le cylindre extérieur *q* jusqu'au sommet de la cloche, le siphon étant rempli du même acide. Le robinet *v* est fermé, et le robinet *w* est ouvert; le robinet du siphon *s* est d'abord ouvert, l'air est expulsé de la cloche *p*, qui se remplit en conséquence d'acide sulfurique. Ensuite, le robinet du siphon est fermé, ainsi que le robinet *w*; le robinet *v* est ouvert, et le gaz délivré en *n* par le tube d'induction se rend dans le récipient. L'acide est déplacé et forcé de se retirer dans le réservoir *r*, au moyen d'un vide partiel qu'on fait dans le réservoir avec une pompe à air, communiquant avec le tube de verre *u* par un tube de caoutchouc. Pareillement, on peut délivrer à volonté, pour une expérience, une partie du gaz du récipient, en fermant le robinet *v* et ouvrant le robinet *w*, le gaz étant sollicité à sortir du récipient par la colonne d'acide sulfurique qui arrive du siphon dans la jarre.

Le dessin de l'appareil est à l'échelle d'un quart; la capacité du récipient est de 3,000 cen-

timètres cubes. Le fonctionnement de l'appareil est facile, quelle que soit sa complication apparente, d'après la description.

Le volume du gaz expérimenté était mesuré dans une pipette de verre que la Fig. 5 représente à la même échelle d'un quart. La capacité de la pipette, entre les deux marques *b* et *c*, fut évaluée par un calibrage au mercure, c'est-à-dire en déterminant le poids du mercure qui remplissait cet intervalle à une température donnée; on trouva ainsi, pour la capacité de la pipette, 290^{cc}.8. Elle s'appliquait sur un tube de verre dont la forme est indiquée par la figure : *e* est un réservoir d'acide sulfurique attenant à un siphon, semblable en principe à celui qui a été décrit; *d* est un cylindre contenant de l'eau dans laquelle la pipette est immergée, et dont la température est marquée par un thermomètre. La pipette est mise en communication avec le récipient au moyen d'une jonction de paraffine en *f*; les dispositions pour l'usage de la pipette sont entièrement les mêmes que celles qui ont été décrites à l'occasion du récipient. Au commencement de l'expérience, la pipette est remplie d'acide sulfurique transmis du réservoir *e* par le siphon, le robinet *g* étant fermé et *h* ouvert; ensuite on remplit la pipette de gaz électrisé en fermant le robinet *h* et ouvrant *g*, au moyen d'un vide partiel dans le réservoir *e* comme cela a été décrit, une pression de 2 ou 3 pouces d'acide sulfurique s'exerçant en conséquence sur le gaz du récipient. La pipette est ainsi remplie de gaz jusqu'à un point qui descend un peu au-dessous de la marque *c;* on entr'ouvre alors pour un instant le robinet *g* de manière à laisser l'acide sulfurique s'élever graduellement jusqu'à la marque *c*. La quantité d'acide sulfurique dans le réservoir était réglée d'après la condition que lorsque le siphon se trouvait vide, la pipette devait être pleine jusqu'à cette marque. Il importe d'observer qu'au commencement de l'expérience, les tubes en communication avec l'appareil étaient remplis de gaz électrisé, parce que l'on commençait par introduire dans la pipette, par aspiration, un certain volume du gaz électrisé, qu'on expulsait ensuite dans l'air. La pipette était ainsi remplie jusqu'à la marque *c* de ce gaz, sous la pression atmosphérique qu'on observait sur le baromètre, et à la température qu'indiquait le thermomètre plongé dans le même bain d'eau que la pipette. Le gaz de la pipette était délivré en *i;* à cet effet, le robinet du siphon était ouvert, et une pression était exercée sur le gaz, le robinet *h* étant ouvert, et le robinet *g* fermé; d'ailleurs, la quantité d'acide sulfurique était telle que le gaz atteignait la marque *b* lorsqu'il supportait la pression atmosphérique; la capacité de la pipette entre les deux marques étant connue, on connaissait, pour une température et une pression déterminées, le volume de gaz que délivrait le tube d'émission *i*. Ce qui suit démontrera l'extrême exactitude des mesures que fournit cette méthode. Si je ne me trompe, c'est la première application qu'on ait faite à l'évaluation du volume des gaz du principe des pipettes, si utilement appliqué, chaque jour, par les chimistes pour la mesure des liquides.

Pour l'évaluation des changements de volume du gaz électrisé dans le cours des expériences qui doivent être décrites, j'employais un appareil spécial de mesure que représente la Fig. 6. Dans l'emploi de cet appareil, que je nomme *aspirateur*, le volume du gaz à la température 0 degré, sous la pression de 760 millimètres, s'obtenait en déterminant la pression qu'il était nécessaire d'exercer sur le gaz pour le faire occuper un espace connu à une température connue. C'est le principe de l'appareil de Regnault pour l'analyse des gaz, ainsi que de l'appareil de Frankland.

L'appareil dont il s'agit consiste d'abord dans un cylindre de verre fort *a*, communiquant par un tube de fer avec un réservoir de fer *b* qui contient une quantité de mercure un peu plus que suffisante pour remplir le cylindre *a*. Un robinet *c* placé dans le tube de fer permet d'interrompre ou de rétablir à volonté la communication entre le cylindre et le réservoir. Dans le même réservoir *b* est inséré un petit tube de fer *d*, relié par un tube en caoutchouc à une pompe de compression fixée solidement sur la table qui porte l'appareil. Au moyen de cette pompe, on peut comprimer l'air qui occupe la partie supérieure du réservoir, et produire sur le mercure telle pression que l'on veut. Le cylindre *a* est fermé hermétiquement, au moyen d'un ciment résineux, par deux pièces d'acier *e* et *f*. La pièce *f* est vissée sur le support de l'appareil, lequel est en fer. L'intérieur du cylindre communique, par un canal qui traverse la pièce *f* et le support de fer, avec un tube de verre *g*, d'environ 15 millimètres de diamètre, gradué en millimètres, et que je nommerai le tube de pression. Le cylindre *a* et

le tube de pression *g*, se trouvant ainsi en communication permanente, doivent être considérés comme formant un seul et même vase. Cet appareil est fixé dans sa position par trois vis, qu'on a soin de serrer respectivement, avant l'expérience, de telle manière que le tube *g* ait une direction verticale. Un bout de tube de verre fort, d'un petit diamètre, traverse un socle d'acier, faisant partie du couvercle d'acier *e*, et dans lequel il est cimenté, l'extrémité supérieure de ce tube de verre traversant pareillement un socle d'acier *h*, et communiquant avec un robinet d'acier *k*. Deux socles d'acier, semblables au socle *h*, sont vissés dans le robinet *k*, et deux tubes de verre *l* et *m* sont cimentés dans ces socles. Le robinet *k* est ce qu'on nomme un robinet à trois voies, il contient trois canaux disposés de manière qu'on peut, à volonté, établir une communication entre le tube *l* et le cylindre *a*, ou entre le tube *m* et le cylindre *a*, ou entre les tubes *l* et *m*, toute autre communication étant interceptée, ou bien enfin fermer toutes les communications.

Le cylindre *a* contient une petite baguette mince de verre, à laquelle sont fixées sept pointes de verre, comme le montre la figure, ces pointes devant être bien effilées. Cette baguette peut être fixée contre la paroi du cylindre par un ciment résineux, et l'on peut ne la mettre en place qu'après que le cylindre lui-même a été cimenté dans la pièce inférieure *f*. La capacité du cylindre *a* entre les pointes successives est déterminée par un calibrage au mercure, qu'on effectue avant de rattacher le réservoir à l'appareil. Pour cette opération de calibrage, on ferme le robinet *c*, et l'on ouvre à l'air le robinet *k*; on remplit le cylindre *a* de mercure (qu'on a soigneusement purifié, et dont on a vérifié expérimentalement le poids spécifique) jusqu'au robinet *k*. Ensuite, en ouvrant le robinet *c*, on fait sortir de l'appareil une partie du mercure, jusqu'à ce que le niveau descende d'un tant soit peu au-dessous de la pointe n° 1, et l'on ferme le robinet *c*; on introduit alors la petite quantité de mercure nécessaire pour que le niveau atteigne exactement la pointe 1, en faisant usage du tube de pression, sur lequel on lit la hauteur du niveau, et l'on pèse la quantité de mercure qui est sortie de l'appareil. Avec les données ainsi acquises, on peut calculer la capacité de la portion du cylindre *a*, en y joignant le tube de pression, comprise entre le robinet *k* et la pointe 1. Il faut maintenant, pour avoir la valeur relative au cylindre *a* seulement, retrancher du résultat la partie qui correspond au tube de pression. Or, la capacité du tube de pression entre les mêmes limites *k* et 1 s'obtient d'une manière analogue, en remplissant de mercure l'appareil, fermant le robinet *k* et faisant sortir une portion du mercure du tube *g* par le robinet *c*, après avoir détaché le vase *b*; et l'on fait descendre le niveau au-dessous de 1, pour le relever ensuite exactement jusqu'a cette marque, comme précédemment. On obtient de la même manière les capacités relatives aux divisions 2, 3, 4, 5, 6, 7, donnant les hauteurs des pointes sur l'échelle du tube de pression.

Il est, sans doute, peu nécessaire d'observer que les calculs des sept opérations partielles doivent tenir un compte exact des températures et des pressions. Sous cette condition, on peut se dispenser de calculer complétement les capacités partielles du cylindre *a* et du tube de pression, pour en prendre dans chaque cas la différence, et trouver plus simple de prendre la différence des quantités de mercure respectivement expulsées..

Le cylindre et le tube de pression sont renfermés dans un second cylindre *n*, qui est lui-même embrassé par un anneau de fer fixé sur la charpente de l'appareil. Ce second cylindre est rempli d'eau dans laquelle plonge un thermomètre.

Telle est, en définitive, la constitution de l'appareil fondameutal de mes expériences. Il est indispensable de le soumettre, de temps à autre, à des examens sévères dans toutes ses parties, notamment de vérifier qu'il n'est survenu aucune fuite dans les jointures ou dans les robinets. Pour cette vérification, le réservoir de mercure étant annexé à l'appareil, on ouvre le robinet *k*, et l'on remplit partiellement de mercure le cylindre *a*; on ferme ensuite ce robinet, on ouvre le robinet *c*, et l'on produit une forte pression sur le gaz avec la pompe de compression; on ferme enfin le robinet *c*, et l'on prend la hauteur sur le tube de pression : l'épreuve consiste en ce que cette hauteur ne doit pas varier sensiblement dans une durée de quelques heures.

Pour évaluer le volume d'un gaz dans le cylindre *a*, le gaz doit être d'abord dilaté, de sorte que son volume s'étende un peu au-dessous du point où se fera la lecture. Pour effectuer cette

dilatation, on ouvre le robinet *c*, une communication ayant été établie entre le réservoir *b* et l'air extérieur; ce robinet est ensuite fermé, et l'on exerce une pression sur le mercure avec la pompe de compression; puis on entr'ouvre avec précaution le même robinet, de manière que le mercure s'élève lentement en se rapprochant de la limite assignée; aussitôt que cette limite est atteinte, on ferme vivement le robinet, et on lit sur l'échelle du tube de pression la hauteur du mercure. La température de l'eau dans le cylindre extérieur est donnée par le thermomètre qu'elle contient; on observe aussi la pression marquée par le baromètre, on calcule la capacité du cylindre jusqu'à la pointe considérée, et l'on en conclut le volume du gaz à 0 degré, sous la pression de 760 millimètres.

Il était intéressant, pour la vérification de cette méthode, de comparer le rapport des pressions qui donnent, pour une même quantité d'air, les volumes correspondants à deux pointes consécutives, avec le rapport des capacités correspondantes aux mêmes pointes et déterminées par le calibrage au mercure; il est clair qu'on doit trouver pour ces deux rapports la même valeur numérique. J'ai fait cette vérification pour les six pointes 1, 2, 3, 6, prises successivement deux à deux. Pour chacun de ces rapports, je faisais au moins trois expériences, prenant la moyenne des valeurs obtenues. En passant de chacun des rapports de deux volumes d'air au rapport suivant, je faisais varier légèrement la quantité d'air, afin d'obtenir des lectures un peu différentes sur le tube de pression. Cela posé, en désignant par p^1, p^2, p^3....., les pressions qui donnaient des volumes d'air, et par v^1, v^2, v^3, les capacités correspondantes de l'appareil, j'ai trouvé les résultats suivants :

$$\frac{p^1}{p^2} = 2.0597 \qquad \frac{v^2}{v^1} = 2.0576,$$

$$\frac{p^2}{p^3} = 1.6534 \qquad \frac{v^3}{v^2} = 1.6541,$$

$$\frac{p^3}{p^4} = 1.4464 \qquad \frac{v^4}{v^3} = 1.4462,$$

$$\frac{p^4}{p^5} = 1.3989 \qquad \frac{v^5}{v^4} = 1.3990,$$

$$\frac{p^5}{p^6} = 1.4685 \qquad \frac{v^6}{v^5} = 1.4696.$$

D'une autre part, la capacité de l'aspirateur peut être déterminée à la cinquième pointe, en y introduisant par aspiration une pipette d'air, et observant la pression nécessaire pour que ce volume d'air existe à cette pointe. Considérant ce volume comme la véritable capacité de l'aspirateur relative à la même pointe, et appliquant les rapports de pressions aux nombres ainsi obtenus, j'ai trouvé :

$$\frac{72.000}{2.0597} = 34.957 = \text{la capacité en centimètres cubes, à la pointe 1,}$$

$$\frac{119.04}{1.6534} = 72 = \text{—} \quad \text{—} \quad 2,$$

$$\frac{172.19}{1.4464} = 119.04 = \text{—} \quad \text{—} \quad 3,$$

$$\frac{240.89}{1.3989} = 172.19 = \text{—} \quad \text{—} \quad 4,$$

$$240.89 \times 1.4685 = 353.75 = \text{—} \quad \text{—} \quad 6,$$

la capacité à la pointe 5, déterminée par la pipette, étant 240^{cc}.89. Cette manière de déterminer la capacité de l'aspirateur peut être nommée la méthode du calibrage d'air.

La table suivante donne la capacité de l'appareil déterminée respectivement par le calibrage au mercure et le calibrage d'air pour les différentes pointes.

	Par le calibrage au mercure.	Par le calibrage d'air.
Capacité en centimètres cubes à la pointe 1	34.93	34.96
— — — 2	71.87	72.00
— — — 3	118.88	119.04.
— — — 4	171.92	172.19
— — — 5	240.51	240.89
— — —	353.45	353.75

Les capacités données dans ces deux colonnes sont déterminées respectivement par deux méthodes indépendantes; et il faut bien admettre, si l'on considère le grand nombre d'observations nécessaires pour chaque détermination, que la concordance de ces résultats est vraiment surprenante, et qu'on y trouve une garantie suffisante de la confiance que méritent ces méthodes. On doit remarquer néanmoins que la disposition décrite n'est applicable qu'à la dernière forme qui a été donnée à l'appareil, suivant les modifications suggérées par des épreuves successives. L'appareil employé dans mes premières expériences différait du précédent par divers détails; mais il était construit sur les mêmes principes, savoir : la mesure du volume d'un gaz par une pipette, et l'évaluation des volumes des gaz à 0 degré et 760 millimètres, d'après leurs volumes à une température et une pression connues. Il me paraîtrait hors de propos de décrire ici mes appareils primitifs; ils étaient inférieurs à celui que j'ai décrit, sous le rapport de la commodité plutôt que de la précision, et donnaient sensiblement le même résultat général.

La pipette était placée sur une table et séparée de l'aspirateur par un intervalle de 20 à 25 centimètres ; c'est dans cet intervalle que se faisait l'expérience sur le gaz électrisé. Lorsque le gaz devait passer par un liquide, il le traversait dans de petites auges de la forme indiquée par la Fig. 7. Le gaz pénétrait dans l'auge *a* par un tube capillaire, de manière à s'élever par petites bulles à la surface du liquide. Il est à peine nécessaire d'observer qu'au commencement de l'expérience, le niveau du liquide dans l'auge était réglé au moyen de quelques bulles d'air introduites par l'aspirateur, de telle manière qu'il eût la même position que lorsqu'il était abandonné à la fin de l'expérience. Avant qu'elle fût commencée, l'aspirateur était complétement rempli de mercure fourni par le réservoir.

La Fig. 8 représente tout l'appareil préparé pour l'expérience.

Je me fais un devoir de mentionner, à cette occasion, les importants services dont je suis redevable à mon préparateur M. Robinson, principalement pour la construction de l'appareil et les bonnes idées qu'il m'a souvent suggérées relativement à cette construction.

Section II.

L'action de l'ozone sur l'iodure de potassium a été spécialement étudiée par Andrews et Tait (1), ainsi que par von Babo et Claus (2). Les expériences de ces chimistes ont été faites, de part et d'autre, avec le plus grand soin, et mes propres observations confirment leurs conclusions, sans m'avoir révélé jusqu'à présent aucun fait nouveau. Cependant, les expériences ne peuvent être trop multipliées dans un sujet aussi obscur; et comme les miennes sont totalement différentes de celles de mes devanciers, en même temps qu'elles démontrent l'excellent fonctionnement de l'appareil et le haut degré de précision qu'il permet d'atteindre, je vais les mettre sous les yeux du lecteur.

Un volume connu de gaz électrisé était aspiré du récipient dans la pipette, où on le mesurait. Ce gaz était ensuite passé à travers l'iodure de potassium contenu dans une des auges de verre mentionnées ci-dessus, et il arrivait dans l'aspirateur, où le volume était de nouveau mesuré. Après l'expérience, la solution d'iodure de potassium était acidifiée par une solution diluée d'acide chlorhydrique, et l'iode qui devenait libre s'estimait au moyen d'une solution normale d'hyposulfite de soude. La quantité d'oxygène équivalente à cet iode sera nommée ici le « titre » ou le « titre-d'iode » du gaz; c'est une quantité constante pour le même gaz, et susceptible d'être évaluée avec une extrême précision. En conséquence, j'ai choisi cette quantité pour en faire l'unité ou le terme de comparaison dans l'évaluation des autres quantités analogues.

Remarquons ici que l'ozone n'est point du tout ce corps instable qu'on se figure généralement. L'acide sulfurique concentré sur lequel on fait séjourner de l'ozone se purifie de toute trace de coloration et acquiert un brillant particulier. C'est là, sans doute, un effet de l'oxydation par l'ozone de ces particules de matière organique que l'acide retient d'ordinaire avec tant d'obstination; mais lorsque le même acide est arrivé à cet état particulier, le gaz élec-

(1) *Philosophical Transactions*, 1860, p. 113.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Supplementband II 1863), p. 297.

trisé exposé à son influence, à la température du laboratoire, se conserve pendant plusieurs heures sans altération sensible dans son « titre. » C'est ainsi que, dans une expérience où, mes recherches ayant un autre but, je n'avais pris aucune précaution spéciale pour la conservation du gaz, vingt-quatre heures après que le gaz avait subi l'action électrique, le titre avait pour mesure 28^{cc}.25 d'hyposulfite de soude. Après soixante-six heures, le titre était réduit à 23 centimètres cubes; après quatre-vingt-dix heures, à 20 centimètres cubes; au bout de cent quatorze heures, à 18^{cc}.75; et l'on peut en conclure avec une haute probabilité que sur de l'acide sulfurique parfaitement pur, dans un lieu frais, le gaz électrisé se conserverait longtemps presque intact, ou du moins que l'altération inévitable serait plus lente et plus graduelle. Au reste, dans les expériences que nous avons à considérer, l'altération du gaz ne pouvait causer aucune erreur, parce que le titre du gaz était pris immédiatement avant chaque expérience, et dans le cas où la durée de l'expérience pouvait être capable d'altérer le gaz, on prenait encore le titre aussitôt que l'expérience était terminée. Le titre est tout à fait indépendant de la force de la solution d'iodure de potassium qui est employée. D'ailleurs, une solution très-forte n'est pas la meilleure, parce que, dans ce cas, des erreurs peuvent naître de l'oxydation de l'acide hydriodique pendant l'opération qui a pour objet de déterminer le titre.

La table suivante donne les résultats de huit expériences, dans lesquelles on comparait les volumes du gaz électrisé avant et après son passage dans l'iodure de potassium, le premier volume se lisant dans la pipette et le second dans l'aspirateur. Tous les volumes sont évalués en centimètres cubes, à 0 degré et 760 millimètres de pression. La première colonne donne le titre par le volume de l'oxygène qui était l'équivalent de l'hyposulfite de soude.

TITRE.	VOLUME AVANT L'EXPÉRIENCE.	VOLUME APRÈS L'EXPÉRIENCE.
13.58	269.55	269.57
7.53	271.33	271.32
10.52	276.68	276.11
5.82	272.28	271.89
5.47	271.46	271.46
13.17	274.18	273.84
13.17	273.87	273.45
13.17	273.90	274.00
Moyenne. 10.30	Moyenne. 272.906	Moyenne. 272.705

En adoptant les moyennes, on trouve que, pour 100 centimètres cubes de gaz dans la pipette, on a 99^{cc}.93 dans l'aspirateur, et que 3^{cc}.77 d'oxygène sont absorbés par l'iodure de potassium sans diminution appréciable du volume du gaz, la très-légère différence des volumes avant et après l'expérience pouvant être complétement attribuée à une absorption de quantités minimes d'oxygène par le liquide alcalin.

On gagnerait peu dans ces expériences à augmenter la proportion d'ozone contenue dans un gaz, et l'on peut même trouver préférable, à cet égard, de s'en tenir à une certaine limite, parce que les gaz les plus riches en ozone sont ceux qui se décomposent le plus rapidement. La quantité moyenne que j'ai employée dans mes expériences était d'environ 4 pour 100, quelquefois cependant beaucoup plus élevée. La table suivante montre les proportions de l'ozone que j'ai évaluées dans quelques cas, immédiatement après que le gaz avait été recueilli dans le récipient.

Volume du gaz à 0 degré et 760 millimètres.	Titre en centimètres cubes d'oxygène à 0 degré et 960 millimètres.	Titre pour 100 volumes de gaz.
86.97	4.28	4.92
269.5	13.58	5.04
281.7	14.29	5.07
272.8	15.15	5.55
270.9	14.74	5.44

Toutefois, le titre réel du gaz, à sa sortie du tube d'induction, doit être un peu plus élevé que ne le supposerait cette table, si l'on tient compte de la perte qui était due à la durée de la collection du gaz, qui était de plusieurs heures. Dans la dernière de ces cinq expériences, le titre ne fut pris que le lendemain du jour où le gaz avait été recueilli, et d'après la vitesse ordinaire de la décomposition de l'ozone, le titre primitif devait être au moins de 6.5 pour 100.

Dans les quatre expériences dont les résultats sont rapportés ci-dessus, le titre était pris immédiatement après la sortie du gaz du tube d'induction. La température de l'expérience est donnée par la première colonne.

Température.	Volume du gaz à 0 degré, et 760 millimètres.	Titre à 0 degré, 760 millimètres.	Titre pour 100 volumes de gaz.
0 degré.	88.97	5.27	5.93
— 12 —	88.97	5.65	6.35
— 9 —	88.15	5.71	6.47
— 10 —	88.15	5.75	6.52

J'employais dans ces expériences une bobine très-puissante. Le passage du gaz durait environ trente minutes. Dans les expériences de von Babo et de Claus, le plus haut degré du titre qu'ils purent atteindre fut de 5.74 pour 100; mais ils ne l'atteignirent que dans un seul cas, et dans tous les autres les titres étaient de beaucoup inférieurs.

Les expériences suivantes eurent pour objet de constater les effets de l'électrisation répétée sur des gaz qu'on faisait passer plusieurs fois par le tube d'induction. Dans ce but, le tube d'induction était placé entre deux récipients à acide sulfurique tels que celui qui a été décrit, et le gaz était déterminé à passer tour à tour de chacun des récipients dans l'autre par des différences de pression, en parcourant chaque fois le tube d'induction, de sorte qu'il pouvait être soumis aussi souvent et aussi longtemps qu'on le désirait à l'action électrique. De temps à autre, après un des passages dans le tube d'induction, on en recueillait dans la pipette un échantillon dont on évaluait la proportion d'ozone, à la manière ordinaire, par l'iodure de potassium.

Une certaine quantité d'oxygène fut soumise, dans le tube d'induction, à l'action de l'électricité développée par cinq éléments de la pile de Grove. Une pipette de 94 centimètres cubes fut remplie de ce gaz sous la pression de l'atmosphère et à la température de 16 degrés, et l'ozone fut évalué avec l'iodure de potassium. La titration exigea 28 centimètres cubes de la solution normale d'hyposulfite de soude, dont 1 centimètre cube était équivalent à 0.1082 d'oxygène. Ce résultat correspondait à 3.4 pour 100 d'oxygène.

Le gaz fut ensuite passé trois fois dans le tube d'induction, son volume, la température et la pression étant les mêmes que dans le cas précédent. 28 centimètres cubes d'hyposulfite furent encore nécessaires pour la titration.

Il fut encore passé cinq fois dans le tube d'induction, avec l'emploi d'une bobine relativement faible, mais en conservant les cinq éléments de Grove. Le même volume de gaz que précédemment n'exigea pour sa titration que 27 centimètres cubes d'hyposulfite. Ainsi, lors que

le gaz avait passé dix fois par le tube d'induction, son titre était à peu près le même qu'après un seul passage.

Après un intervalle de seize heures, à partir de la dernière expérience, le gaz fut encore titré. La quantité d'ozone devait être diminuée, et, en effet, le même volume n'exigea que 17^{cc}.5 d'hyposulfite de soude. Le gaz fut alors passé deux fois dans le tube d'induction avec l'emploi de la même bobine que dans l'épreuve précédente, et il exigea 29 centimètres cubes d'hyposulfite pour sa titration.

Enfin, après deux passages dans le tube d'induction, la quantité nécessaire d'hyposulfite s'éleva à 29^{cc}.5.

Il paraîtrait donc qu'il y a une limite déterminée par les conditions de l'expérience que la formation de l'ozone ne peut dépasser, et que cette limite est à peu près atteinte immédiatement.

Sous ce rapport, les résultats que j'ai obtenus diffèrent essentiellement de ceux de von Babo et de Claus, qui ont trouvé que, pour la production d'une forte proportion d'ozone, variant de 3.1 à 5.7 pour 100, le gaz devait être soumis pendant plusieurs heures à l'action de l'électricité engendrée par une forte bobine, et que le gaz qui avait subi cette opération éprouvait une diminution régulière dans son volume pendant une durée qui était également de quelques heures, le volume devenant ensuite invariable.

Je n'ai pu découvrir, par la détonation du gaz avec l'hydrogène, aucune différence dans sa composition avant et après les expériences dans lesquelles il traversait la solution d'iodure après avoir subi l'action électrique dans le tube d'induction. Dans l'expérience suivante, un dépôt de la solution d'iodure, contenu dans un appendice annexé au tube d'induction, était traversé par un courant d'oxygène préparé par électrolyse, séché sur l'acide phosphorique anhydre, et arrivant directement du générateur. On laissa le courant circuler dans l'appareil pendant quatre à cinq heures avant de tourner le bouton de la bobine, et l'on en recueillit un spécimen pour le faire détoner avec l'hydrogène ; l'analyse donna 100.06 pour 100 d'oxygène. Ensuite, on fit agir la bobine, sans rien changer à la disposition, et au bout d'une demi-heure, un nouveau spécimen de gaz fut pareillement recueilli et analysé. On trouva par détonation qu'il contenait 99.1 pour 100 d'oxygène.

Dans une autre expérience semblable, le gaz fut d'abord analysé, après avoir été soumis à l'action électrique et passé par l'iodure de potassium, et l'on trouva par sa détonation avec l'hydrogène, dans deux épreuves, qu'il contenait respectivement 99.5 et 99.0 pour 100 d'oxygène. L'action de la bobine fut suspendue, le passage du courant d'oxygène continué pendant une heure, et le gaz fut de nouveau recueilli et analysé ; il contenait 99 pour 100 d'oxygène.

Les expériences dont la table ci-dessous exhibe les résultats furent entreprises dans le but de comparer le titre du gaz avec l'augmentation de poids de la solution d'iodure que le gaz électrisé avait traversée.

Les dispositions générales étaient les mêmes que dans les expériences qui viennent d'être décrites. Un courant d'oxygène pur et sec arrivait directement du générateur dans le tube d'induction, où il était électrisé ; de là il passait, après avoir parcouru un tube contenant de l'acide phosphorique anhydre, dans une solution d'iodure de potassium, puis dans un tube annexe contenant encore de l'acide phosphorique anhydre, d'où il sortait par un tube capillaire très-fin. Avant l'expérience, on avait pesé la solution avec le tube qui la contenait et le tube annexe ; on les pesait également après l'expérience, et la différence des poids respectifs dans les deux cas devait représenter l'accroissement de poids de la solution dû au passage du gaz électrisé. On ne terminait la circulation du gaz que lorsqu'on avait reconnu que les poids étaient devenus invariables.

Dans la colonne Ire, cet accroissement de poids est désigné par P. Dans la colonne II, le titre correspondant (c'est-à-dire le poids d'oxygène correspondant à l'iode formé) est désigné par T. Dans la colonne III, la différence de ces deux poids est P — T ; et, dans la colonne IV, l'accroissement de poids correspondant à 100 parties d'oxygène par titration est $100 \times \frac{P}{T}$.

I P.	II T.	III P — T.	IV $100 \times \frac{P}{T}$.
0gr.0719	0gr.0689	0gr.0030	104.3
0gr.1932	0gr.1865	0gr.0067	103.5
0gr.1602	0gr.1548	0gr.0054	103.4
0gr.3338	0gr.3245	0gr.0110	103.2
0gr.3939	0gr.3836	0gr.0103	102.7
			103.4 moyenne.

La force de la solution d'iodure de potassium fut variée dans les deux dernières expériences; la dernière était faite avec une très-faible solution contenant 2 grammes d'iodure pour 25 centimètres cubes d'eau, et l'avant-dernière avec une solution relativement forte. Il paraît donc que, pour 100 parties d'oxygène accusées par le titre de la solution, 103.4 parties de matière sont absorbées par la solution. La quantité d'hyposulfite employée pour la titration était estimée avec le plus grand soin, et le désaccord de ces deux nombres ne provient certainement pas d'une erreur dans la manière de conduire l'expérience. D'ailleurs, tous les chimistes qui ont fait des expériences dirigées vers le même but ont observé le même désaccord. La question est donc de savoir quelle peut en être la cause.

On découvre, par l'examen de la table précédente, que ce désaccord est proportionnel, ou à peu près proportionnel au titre de l'iode, lequel est lui-même proportionnel à la quantité d'oxyde employée dans l'expérience.

Andrews a constaté, et son observation a été confirmée par Meissner, que lorsque l'oxygène électrisé est passé par une solution acide d'iodure de potassium, le désaccord n'existe plus, mais que l'augmentation de poids s'accorde avec le titre. Il en est de même lorsque le gaz a traversé une solution d'iodure neutre jusqu'à ce qu'elle n'arrête plus le passage de l'ozone, dans lequel cas tout l'iode se trouve converti en acide iodique. Le désaccord peut être attribué à deux causes : 1° une solution d'oxygène dans la solution alcaline d'iodure de potassium ; 2° une formation d'oxydes d'azote dans le tube d'induction, qui serait due à des traces d'air atmosphérique mélangé avec l'oxygène employé dans l'expérience. J'ai vérifié par des expériences directes que, si de l'air atmosphérique parfaitement sec est soumis à l'action électrique dans le tube d'induction, il se forme des quantités considérables d'oxydes d'azote. C'est ainsi que, dans une expérience où 2,900 centimètres cubes d'air avaient été soumis à cette opération, et passés ensuite à travers une solution de potasse caustique, je constatai que la solution alcaline contenait 0gr.0086 d'azote, sous la forme des acides nitrique et nitreux, l'évaluant par sa transformation en ammoniaque. Or, si l'on admet que le titre de l'iode s'est élevé, dans les expériences précédentes, à 4 pour 100 du gaz total, on est conduit à conclure que, dans la première (celle où le désaccord est le plus grand), 1257 centimètres cubes d'oxygène ont été électrisés dans le tube d'induction. Si le gaz contenait seulement un millième de son volume d'azote, 1000 centimètres cubes devraient contenir 0gr.00125 d'azote, correspondant à 0gr.0034 du peroxyde d'azote, ce qui surpasse le désaccord.

Andrews attribue le désaccord à la présence, dans l'oxygène, d'un peu d'acide carbonique formé par électrolyse; mais, ainsi que Baumert l'a montré clairement, la rencontre de l'acide carbonique n'a été qu'un fait accidentel particulier aux expériences d'Andrews, d'autant plus que le gaz employé par Meissner provenait du chlorate de potasse et devait être parfaitement pur d'acide carbonique. Lorsque le gaz est recueilli, comme dans les expériences présentes, sur de grandes quantités d'acide sulfurique, les très-petites quantités d'oxydes d'azote ou d'acide carbonique que le gaz pourrait contenir seraient sans doute absorbées par cet acide.

La question n'est donc pas encore complétement élucidée, mais les erreurs sur ce point n'affectent pas essentiellement les résultats.

Dans les expériences suivantes, une pipette de gaz électrisé était transvasée dans un petit tube qu'on chauffait avec un brûleur Bunsen, et le volume était mesuré dans l'aspirateur. Dans l'expérience Ire, une pipette de gaz était en outre passée à travers une solution d'iodure de potassium, et l'on en mesurait le volume; les résultats relatifs à ce dernier gaz sont donnés par la première ligne, dans chaque colonne de la table. La quatrième colonne fait connaître la somme du volume dans la pipette et du titre du gaz.

	TITRE.	VOLUME AVANT L'EXPÉRIENCE.	VOLUME APRÈS L'EXPÉRIENCE.	SOMME DU TITRE ET DU VOLUME DU GAZ AVANT L'EXPÉRIENCE.
Expérience 1.....	12.27	270.53	270.49	.....
	12.27	270.07	282.55	282.34
Expérience 2.....	12.27	290.81	303.24	303.08

Ce résultat est en parfaite concordance avec l'expérience de von Babo et Claus, qui trouvèrent, dans les expériences mentionnées plus haut, que la contraction que subissait l'oxygène sous l'influence de l'électricité était égale au volume de l'oxygène représenté par le titre de gaz, la moyenne de leurs expériences donnant une contraction de 98.27 pour 100 volumes estimés par titration. Les expériences de Tait et Andrews indiquent aussi la même conclusion, leurs derniers résultats, qui sont les plus concordants, donnant, si je les ai bien compris, une contraction de 93 à 95 volumes pour 100 d'oxygène ainsi estimé.

Il était intéressant de savoir de quelle manière l'ozone est affecté par la chaleur, et quelle quantité d'ozone peut survivre aux différentes températures. Dans les trois expériences suivantes, une pipette de gaz électrisé fut introduite dans un tube chauffé dans un bain maintenu à une température déterminée et constante; le gaz traversait ensuite une solution d'iodure de potassium, et finalement on le mesurait dans l'aspirateur. La différence entre le titre primitif du gaz et le titre après son passage dans le tube chauffé faisait connaître la quantité d'ozone détruit, laquelle doit correspondre à l'augmentation de volume.

La première colonne de la table suivante indique la température de l'expérience; la colonne II donne le titre du gaz avant l'expérience, désigné par T; la colonne III, le volume V avant l'expérience; la colonne IV, le titre T_1 du gaz après son passage dans le tube chauffé; la colonne V, la somme $T + V$ du titre et du volume, l'un et l'autre avant l'expérience; la colonne VI, la somme $T_1 + V_1$ du titre et du volume après l'expérience; la colonne VII, la différence $T - T_1$, entre le titre avant et le titre après l'expérience; enfin la colonne VIII, la proportion d'ozone détruit, calculée d'après l'équation $x = 100 \frac{T - T_1}{T}$.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Température	T	V	T_1	$T + V$	$T_1 + V_1$	$T - T_1$	$x = 100 \frac{T - T_1}{T}$.
110 degrés.	14.48	273.64	13.63	288.12	286.21	0.85	5.87
150 —	14.43	272.96	11.59	287.39	287.08	2.84	19.68
200 —	14.43	273.50	0.41	287.93	287.08	14.02	97.15

Si les expériences étaient faites avec une exactitude absolue, les nombres des deux colonnes V et VI devraient être identiques. Dans la première expérience, la différence de ces nombres dépasse la limite ordinaire des erreurs inhérentes aux opérations expérimentales. Cette différence, toutefois, n'affecte pas le titre du gaz, qui est tout à fait indépendant d'erreurs accidentelles dans les mesures. On voit que, par le seul fait du passage du gaz électrisé dans un tube chauffé à 200 degrés, la quantité d'ozone détruit s'élève à 97.15 pour 100.

Andrews et Tait ont trouvé que la température de 270 degrés est celle qui produit « la destruction la plus rapide » de l'ozone; mais le point de la décomposition la plus rapide de l'ozone est de beaucoup inférieur à cette température.

Le changement de volume qui se manifeste dans le gaz électrisé, lorsqu'il est mis en contact avec l'argent métallique et certaines autres substances, dépend particulièrement du degré de dilatation du gaz à une haute température; j'ai fait aussi quelques expériences sur cette question.

Lorsqu'un gaz électrisé, parfaitement sec, est introduit dans un tube qui contient une feuille d'argent, la couleur de ce métal s'assombrit sur les points situés près de l'entrée du gaz dans le tube, l'effet consistant spécialement dans des taches sombres; et l'on voit aussi le métal se couvrir d'une pellicule transparente, de couleur pourpre. Cet effet, cependant, ne s'étend que très-peu au delà de l'orifice ou du voisinage où le tube devient excessivement chaud. Pas une trace d'ozone ne sort du tube, et, en mesurant le gaz dans l'aspirateur, on trouve que son volume n'est pas augmenté. La feuille d'argent et les autres substances employées dans les expériences suivantes étaient contenues dans de petits tubes de verre mince. Le tube était maintenu pendant l'expérience à la température indiquée par la colonne I de la table ci-dessous, dans laquelle T est le titre du gaz; V le volume du gaz avant l'expérience; V_1 le volume du gaz après l'expérience; T + V la somme du titre et du volume du gaz avant l'expérience.

TEMPÉRATURE.	T	V	V_1	T + V.
14°.7	14.43	273 17	287.38	287.6
10°.0	9.33	273.22	282.45	282.55
.....	9.1	272.97	282.05	282.07
.....	8.98	272.23	280.39	281.21

On voit que le gaz électrisé qui passe sur l'argent métallique subit une dilatation égale à son titre, précisément comme si le gaz était passé dans un tube chauffé. Les différences entre les nombres de la quatrième et de la cinquième colonne n'excèdent pas la limite des erreurs inévitables dans les expériences, elles sont même inappréciables, excepté peut-être dans la dernière expérience. La quantité d'oxygène retenu par l'argent a donc dû être excessivement minime. Cependant, l'oxydation de l'argent, quelque petite qu'elle soit, est une partie intégrante du phénomène, comme le prouvent les deux expériences suivantes, qui furent faites avec des soins particuliers, en raison de l'intérêt de la question. Comme elles sont consécutives, le même tube contenant l'argent métallique servit pour l'une et l'autre.

T	V	V_1	T + V
9.68	270.27	278.61	279.95
9.68	269.67	277.77	279.35

Si l'on considère ces deux observations comme constituant une seule expérience, on voit que le volume total mesuré dans l'aspirateur après l'expérience, savoir la somme des volumes de la colonne V_1, est 556.38, tandis que la somme des volumes de la colonne T + V est 559.30; la différence entre ces deux valeurs est 2.92, et ce dernier nombre, si les expériences ont été exactes, représente l'oxygène retenu par l'argent.

Le tube contenant l'argent fut ensuite chauffé par une lampe à esprit de vin, et le gaz qu se dégageait était mesuré dans l'aspirateur. Ce gaz forma un volume de 2cc.5, de sorte que 0cc.34 représente la quantité d'oxygène dont il n'est pas rendu compte.

L'oxyde d'argent qui se forme ici semble être un peroxyde; car si on lave avec une solution d'iodure de potassium un tube qui a été employé dans une telle expérience, il se forme

de l'iode. La très-petite quantité de peroxyde d'argent ainsi formé semble être un agent efficace pour déterminer la décomposition de l'ozone; cela devient probable par le fait que le bioxyde de manganèse produit précisément les mêmes effets (la décomposition de l'ozone et la dilatation du gaz) que ceux qui sont produits par l'argent, une petite quantité d'oxygène étant aussi retenue dans ce cas (si l'on s'en rapporte à l'une des expériences) par l'agent qui opère la décomposition de l'ozone, tandis que le contact des métaux cuivre, or et aluminium ne produit aucun changement dans le gaz. Ces points sont bien établis par les expériences suivantes.

Une expérience faite, dans ces conditions, sur le bioxyde de manganèse donna le résultat suivant :

T	V	V_1	T + V
13.45	276.98	288.84	290.43

La différence entre les nombres de la quatrième et de la troisième colonne, savoir 1.59, représente l'oxygène retenu par le manganèse.

Les expériences suivantes furent faites de la même manière sur les métaux cuivre, or et aluminium, si ce n'est que l'on plaça un dépôt de solution d'iodure de potassium immédiatement à la suite du tube qui contenait le métal. Le titre T_1 du gaz après l'expérience, évalué dans cette solution, est donné par la dernière colonne.

	T	V	V_1	T_1
Cuivre.....	14.55	276.48	276.07	.....
Or.....	14.36	276.10	275.81	14.27
Aluminium.....	14.17	275.52	274.61	14.20

Ces résultats démontrent que le titre du gaz électrisé est le même après le passage du gaz sur les métaux qu'avant les expériences ; ils montrent aussi que le volume du gaz reste sensiblement le même ; les résultats ne seraient donc pas différents si le gaz n'avait passé que dans la solution d'iodure.

Lorsque le gaz électrisé est passé dans une solution de bioxyde de sodium, l'ozone est détruit et une certaine partie de l'oxyde est décomposée. Cette réaction est souvent mentionnée comme un fait établi; elle n'a jamais été l'objet d'une investigation réelle. Il était cependant très-important, au point de vue théorique, de vérifier expérimentalement la relation qui existe entre les deux décompositions.

Les points à vérifier étaient : le titre du gaz électrisé, l'oxygène perdu par le bioxyde de sodium, le rapport de cet oxygène au titre et la dilatation subie par le gaz électrisé, c'est-à-dire la différence entre les volumes du gaz avant et après l'expérience, ainsi que le rapport de cette différence au titre du gaz.

L'oxygène perdu par le bioxyde de sodium était déterminé par la titration de la solution de bioxyde de sodium, avant et après l'expérience, au moyen d'une solution normale de permanganate de potasse, suivant la méthode que j'ai décrite dans un autre Mémoire (1). Avec cette différence entre les deux titrations, on peut calculer la quantité d'oxygène perdue par le bioxyde de sodium.

Puisque l'ozone se décompose dès qu'il a le contact d'une solution d'alcali caustique, substance qui est toujours présente dans la solution de bioxyde de sodium, et qui même est un produit de la décomposition de ce bioxyde par l'ozone, il était possible que cette circonstance

(1) *Philosophical Transactions*, t. CLII, p. 540.

devînt une source d'erreurs dans l'estimation exacte de la réaction, ainsi que de la décomposition spontanée du peroxyde de sodium, qui est particulièrement rapide dans une solution fortement alcaline. Pour prévenir de telles erreurs, le bioxyde de sodium, dans la première expérience, fut dissous dans de l'eau saturée d'acide carbonique. Bien que l'ozone soit détruit par la soude caustique, il est inaltérable dans une solution, même très-forte, de carbonate de soude. Je me suis assuré de ce fait par l'expérience. Dans les deux dernières expériences, le volume du gaz après l'opération ne fut pas mesuré.

Dans la table ci-dessous, T désigne, comme précédemment, le titre du gaz.

V, le volume du gaz avant l'expérience.

V_1, le volume du gaz après l'expérience.

$V_1 - V$, l'accroissement de volume du gaz.

$\frac{V_1 - V}{T}$, le rapport de cet accroissement au titre du gaz.

P est la quantité d'oxygène perdu par le bioxyde de sodium, donnée par la titration, et évaluée en centimètres cubes, à 0 degrés et 760 millimètres.

P + T, la somme de l'oxygène perdu par le bioxyde de sodium et du titre du gaz.

$\frac{P + T}{T}$, le rapport de cette somme au titre du gaz.

T	V	V_1	$V_1 - V$	$\frac{V_1 - V}{T}$	P	P + T	$\frac{P + T}{T}$
3.92	269.84	277.4	7.56	1.93	4.19	8.11	2.06
7.42	273.81	288.62	14.81	1.99	8.70	16.12	2.17
3.23	.....	.....	.....	....	3.26	6.49	2.00
3.34	.....	.....	.....	....	3.61	6.95	2.08

On voit par ces résultats que l'ozone et le bioxyde de sodium sont décomposés en proportions exactement équivalentes et que, dans ces décompositions, des volumes égaux d'oxygène se dégagent des deux substances, la réaction, sous ce rapport, étant semblable à la décomposition du peroxyde de sodium par l'acide permanganique et le ferrocyanure de potassium, et aux diverses désoxydations effectuées par le peroxyde d'hydrogène, dont j'ai fait précédemment l'objet de mes investigations et que j'ai discutées dans une communication précédente à la Société (1).

Cette réaction a-t-elle tous les caractères d'une décomposition chimique normale, suivant la loi des proportions définies et multiples? La réponse affirmative à cette question est démontrée par les expériences suivantes, dans lesquelles le bioxyde de sodium était dilué à un degré suffisant pour laisser passer une portion du gaz électrisé sans altérer ses propriétés. Par une disposition spéciale dans le parcours du gaz, la solution de bioxyde de sodium était suivie d'une solution d'iodure de potassium; la différence entre le titre primitif du gaz et son titre au sortir de cette dernière solution est le titre de l'ozone qui effectue réellement la décomposition du bioxyde de sodium, et le rapport de la quantité d'oxygène, P, perdue par le bioxyde de sodium, à cette différence, est le rapport des dégagements respectifs d'oxygène de ces deux substances.

T est le titre primitif du gaz.

T_1, le titre du gaz après son passage à travers la solution de bioxyde de sodium.

$T - T_1$, le titre du gaz détruit par le bioxyde de sodium.

P, la quantité d'oxygène perdue par le bioxyde de sodium, constatée par la titration par le permanganate de potasse, de la manière indiquée.

$\frac{P}{T - T_1}$, le rapport du volume de l'oxygène dégagé du bioxyde de sodium au volume d'oxygène dégagé du gaz électrisé.

(1) *Philosophical Transactions*, 1850, p. 750; et 1862, p. 540.

Dans les trois expériences, la solution de bioxyde de sodium était saturée d'acide carbonique.

T	T_1	$T - T_1$	P	$\frac{P}{T - T_1}$
7.98	3.96	4.02	3.99	0.98
2 41	0.08	2.33	2.57	1.11
1.27	0.05	1.22	1.28	1.04

Il y a, sans doute, de nombreuses substances chimiques qui ont avec l'ozone la même relation que l'iodure de potassium, et dans lesquelles le gaz électrisé peut effectuer une oxydation égale en quantité à son titre, sans aucune altération de son volume. C'est ainsi que deux expériences dans lesquelles le gaz électrisé traversait une solution de protonitrate de mercure, et qui étaient faites consécutivement avec la même solution, donnèrent les résultats suivants :

Volume du gaz dans la pipette.	Volume du gaz dans l'aspirateur.
268.14	267.21
267 95	268.05

Le gaz perdait complétement son pouvoir oxydant, et l'oxydation était effectuée sans altération de son volume.

Dans les expériences suivantes, faites sur le protochlorure de fer et le protosulfate de fer, l'oxydation effectuée est pareillement égale au titre du gaz. Dans le cas du protochlorure de fer, une quantité mesurée de la solution fut titrée avant l'expérience au moyen de l acide permanganique, et le volume d'oxygène nécessaire pour effectuer son oxydation complète fut déterminé. La solution traversée par le gaz fut titrée semblablement. L'oxydation effectuée par le gaz électrisé fut conclue de la différence des titres de ces deux solutions.

Dans le cas du protosulfate de fer, l'ozone ne fut pas entièrement détruit par son passage dans la solution, et un dépôt de solution d'iodure de potassium fut placé à la suite du dépôt de la solution de protosulfate de fer. La différence entre le titre primitif du gaz et son titre après son passage dans la solution de protosulfate donna la mesure du pouvoir oxydant perdu par le gaz électrisé dans son passage à travers cette solution. La différence entre les titres de la solution de protosulfate de fer, avant et après l'expérience, donna l'oxydation réellement effectuée. Ce qui suit est le résultat d une expérience ainsi faite sur le protochlorure de fer, où T est est le titre du gaz électrisé, S la quantité d'oxygène correspondante à l'oxydation réelle effectuée, et $R = \frac{S}{T}$.

T	S	$R = \frac{S}{T}$
3.197	3.218	1.00

Deux expériences sur le protosulfate de fer donnèrent les résultats suivants, où T est le titre primitif du gaz, T_1 le titre du gaz après son passage dans la solution de protosulfate, $T - T_1$ la différence de ces deux titres, S l'oxydation réellement effectuée dans cette solution, et $R = \frac{S}{T - T_1}$.

T	T_1	$T - T_1$	S	$R = \frac{S}{T - T_1}$
1.124	0.080	1.044	1.003	0 97
1.122	0.134	0.988	1.042	1.05

En considérant le désaccord qui se remarque entre l'oxydation d'une solution d'iodure de potassium, indiquée par le titre, et l'augmentation de poids de la même solution après le passage du gaz électrisé, je fus conduit à faire l'expérience suivante sur une solution de protosulfate de fer, pour savoir si, dans ce cas, un pareil désaccord se produisait, l'expérience étant disposée comme dans l'expérience semblable faite avec l'iodure de potassium.

Un courant de gaz électrisé fut passé à travers une solution presque saturée de protosulfate de fer, dont le poids fut déterminé avant et après l'expérience. L'augmentation de poids fut de $0^{gr}.2125$. L'oxydation effective, estimée par titration au moyen de permanganate de potasse avant et après l'expérience, correspondait à $0^{gr}.2184$ d'oxygène. Or, $\frac{0^{gr}.2184}{0^{gr}.2125} = \frac{100}{97.3}$, l'oxydation indiquée par la titration étant un peu moindre que celle qui résulte de l'augmentation de poids de la solution, et le désaccord se trouvant ainsi de sens contraire au précédent.

De là il faut conclure que l'oxydation effectuée dans ces solutions correspond au titre du gaz électrisé qui l'a effectuée, et lui est exactement égale. L'oxydation effectuée semblablement dans une solution acide de ferrocyanure de potassium et dans une solution d'arsénite de soude est du même caractère; mais les expériences que j'ai à mettre maintenant sous les yeux du lecteur appartiennent à un autre ordre de phénomènes.

(*La fin à la prochaine livraison.*)

SUR LES SPECTRES DE FLUORESCENCE ET D'ABSORPTION

DES

SELS D'URANIUM.

NOTE PRÉLIMINAIRE DE RECHERCHES

Par le docteur Henry Morton (1),
Président de l'Institut technologique de Stevens, à Hoboken (New-Jersey);

Et par le docteur Carrington Bolton,
Professeur de chimie au Collége de Colombie, à New-York.

(Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, année 1873, livraison de novembre, p. 963-978.

Passant maintenant à la discussion détaillée des divers composés, nous les prendrons dans l'ordre alphabétique pour la facilité des références.

ACÉTATES URANIQUES.

L'acétate uranique se combine avec les acétates des bases RO pour former un grand nombre de sels doubles. Celles de ces combinaisons qui ont été décrites jusqu'à ce jour sont les suivantes, où l'acétate d'uranium est compris comme point de départ.

$$U^2O^3.C^4H^3O^3) + 2HO.$$
$$2(U^2O^3.C^4H^3O^3) + NaO.C^4H^3O^3.$$

(1) Voir, pour les précédents mémoires de M. H. Morton, le *Moniteur scientifique* d'avril 1873, p. 353.

$2(U^2O^3.C^4H^3O^3) + KO.C^4H^3O^3 + 2HO.$
$2(U^2O^3.C^4H^3O^3) + AzH^4O.C^4H^3O^3 + 6HO.$
$2(U^2O^3.C^4H^3O^3) + SiO.C^4H^3O^3 + 6HO.$
$2(U^2O^3.C^4H^3O^3) + CaO.C^4H^3O^3 + 8HO.$
$2(U^2O^3.C^4H^3O^3) + BaO.C^4H^3O^3 + 2HO.$
$2(U^2O^3.C^4H^3O^3) + SrO.C^4H^3O^3 + 6HO.$
$2(U^2O^3.C^4H^3O^3) + MgO.C^4H^3O^3 + 12HO.$
$2(U^2O^3.C^4H^3O^3) + ZnO.C^4H^3O^3 + 7HO.$
$U^2O^3.C^4H^3O^3) + CdO.C^4H^3O^3 + 5HO.$
$U^2O^3.C^4H^3O^3) + PbO.C^4H^3O^3 + 6HO.$
$2(U^2O^3.C^4H^3O^3) + AgO.C^4H^3O^3 + 2HO.$
$2(U^2O^3.C^4H^3O^3) + MnO.C^4H^3O^3 + 12HO.$
$2(U^2O^3.C^4H^3O^3) + CoO\ C^4H^3O^3 + 7HO.$
$2(U^2O^3.C^4H^3O^3) + NiO.C^4H^3O^3 + 7HO.$

A ces composés, nous ajoutons les suivants qui n'avaient pas encore été décrits :

$U^2O^3.C^4H^3O^3.$
$n(U^2O^3.C^4H^3O^3) + TlO.C^4H^3O^3 + xHO.$
$n(U\text{-}O^3.C^4H^3O^3) + RbO.C^4H^3O^3 + xHO.$

On observera que, dans tous ces composés, deux molécules d'acétate uranique se combinent avec une molécule d'acétate de RO, à l'exception des cas des sels de plomb et de cadmium, dans lesquels le rapport est de 1 : 1.

La plupart des mêmes composés cristallisent facilement de solutions acides de poids équivalents des acétates mélangés ; ils varient considérablement en stabilité ; quelques-uns, comme le sodio-acétate, résistant à une température de 200° centigrades, et d'autres, tels que l'acétate plombo-uranique, se décomposant à 100° centigrades, tandis que l'acétate argento-uranique se décompose à 70-80 degrés, ou par une simple exposition au soleil.

Il en est qui cristallisent par le refroidissement de solutions chaudes concentrées, tandis que d'autres, comme le sel de lithium, ne s'obtiennent que par évaporation sur l'acide sulfurique.

En faisant bouillir leurs solutions, parfaitement exemptes d'un excès d'acide, on précipite les uranates de diverses bases.

Tous ces sels, préparés par nous-mêmes, étaient employés dans l'état de pureté chimique. Nous avons soigneusement examiné leurs spectres de fluorescence et d'absorption, étudiant aussi les modifications temporaires ou permanentes qu'ils reçoivent de la chaleur dans leurs propriétés spectrales.

ACÉTATE URANIQUE.

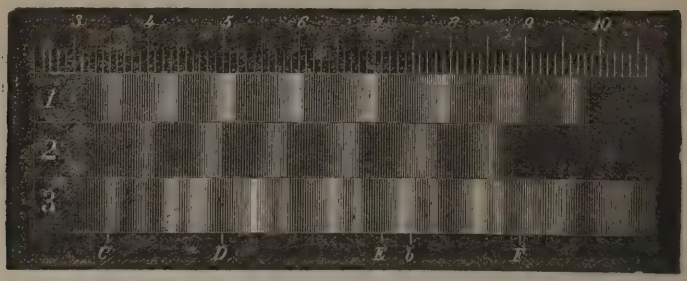
La fluorescence se produit avec un grand éclat dans l'acétate uranique solide; les spécimens, il est vrai, ont présenté sous ce rapport de notables différences, attribuables probablement à la présence, dans certains cas, de légères traces de matière étrangère. La solution du même sel donne aussi une belle fluorescence, plus brillante que celle de la solution de nitrate, mais sensiblement réduite par l'addition d'une petite quantité d'alcool, d'éther, de glucose ou de sucrose, et détruite par un excès d'acide acétique ou par les acides forts. On pourrait supposer que l'action de ces acides consiste à rendre libre l'acide acétique, si l'on ne savait que plusieurs d'entre eux produisent le même effet sur des solutions d'autres sels. Toutefois, l'acide borique est sans effet.

La lumière fluorescente du sel solide, examinée au spectroscope, donne un système de huit bandes. La 1re et la 7e de ces bandes sont très-faibles, et la 8e n'est appréciable qu'avec un spectroscope à large fente et vivement éclairé.

Les cinq bandes plus brillantes ont toutes une terminaison abrupte du côté de l'extrémité la plus réfrangible. Elles s'obscurcissent graduellement vers le côté opposé et offrent l'apparence d'une série de moulures fines éclairées par une lumière qui arriverait du côté du violet.

Dans la figure 4, le n° 1 donnera une idée de cette apparence, ainsi que des positions des diverses bandes.

Fig. 4.



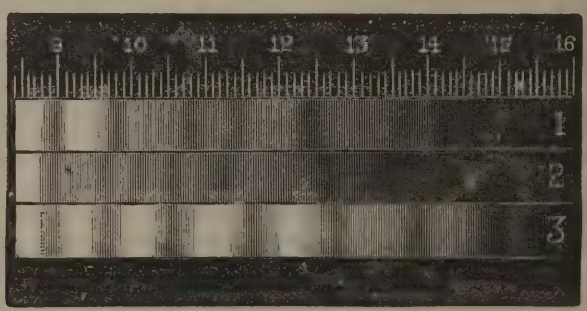
La mesure des positions a donné pour les bords ou les terminaisons abruptes des bandes brillantes les valeurs suivantes, comme moyennes des résultats de plusieurs séries d'observations.

Bandes	1re	2e	3e	4e	5e	6e	7e	8e
	35	43.8	51.6	60.7	70.4	80.2	90	96

La 8e bande était trop faible pour une délimitation exacte ; le nombre 96.0 qui représente sa position se rapporte approximativement à sa partie la plus brillante.

En donnant au spectroscope une direction oblique relativement à la bouteille qui contient le sel, on peut obtenir, à 107, une bande d'absorption assez bien marquée, mais aucune au-dessus de cette position. On remarque, dans le fait, un contraste frappant, relativement à leurs spectres, entre l'acétate simple d'uranium et les acétates doubles. Cependant, si l'on écrase quelques grains de ce sel entre des plaques de verre pour les réduire en poudre fine, imbibée d'un peu d'eau, on obtient par lumière transmise des bandes d'absorption faciles à distinguer et un spectre vraiment curieux par les irrégularités qu'il présente dans les largeurs relatives de ses bandes. On en peut juger par l'inspection du n° 1 de la figure 5.

Fig. 5.



Un autre caractère digne de remarque consiste dans une si grande absorption générale qu'elle produit une oblitération presque complète des détails du spectre, et ne permet guère de reconnaître les bandes au-dessus de celle qui est située à 135 environ.

Quand la solution est substituée au sel solide, cette absorption générale est sensiblement augmentée, et toute mesure de position devient à peu près impossible. Mais si l'on ajoute à une solution neutre un peu d'acide acétique, en même temps que la fluorescence est détruite, comme nous l'avons déjà dit, le spectre d'absorption s'éclaircit subitement et prend l'aspect du n° 3 dans la figure 5.

Si l'acétate uranique normal considéré ci-dessus est séché dans un four à eau chaude, et maintenu pendant quelques heures à la température de 100 degrés, il devient opaque en

même temps qu'il prend une teinte jaune plus légère et plus pure ; il donne alors un spectre fluorescent dont les bandes ressemblent à celles du sel normal, mais occupent des positions moins élevées dans le spectre. Le n° 2 de la figure 4 en donnera une idée. La fluorescence s'est considérablement obscurcie, tellement que la première et la dernière bande ne sont rendues perceptibles par aucun des appareils spectroscopiques en usage jusqu'à ce jour.

Cette substance introduite à l'état de poudre sèche entre deux plaques de verre donne un spectre d'absorption représenté par le n° 3 de la figure 4.

Dans ce cas, l'absorption générale est encore plus grande que dans le cas de l'acétate uranique normal, et par conséquent il est encore plus difficile de distinguer les bandes de positions élevées. Des déterminations répétées du poids de la substance avant et après le chauffage ont démontré qu'elle perdait par cette opération 2 atomes d'eau, de sorte que les spectres de fluorescence et d'absorption ci-dessus décrits appartiennent à l'acétate uranique anhydre.

Elle peut d'ailleurs être chauffée jusqu'à 120 degrés, sans qu'il en résulte aucun changement notable.

LES ACÉTATES DOUBLES.

Les acétates doubles d'uranium donnent des spectres qui diffèrent par des caractères tranchés de ceux de l'acétate uranique simple, mais qui offrent entre eux une ressemblance frappante.

Le spectre fluorescent de l'acétate sodio-uranique, représenté par le n° 3 de la figure 4, peut être pris pour le type des spectres complets d'acétates doubles, les autres ne différant de celui-là que par la disparition de quelques bandes trop faibles ou par quelque léger déplacement de toutes les bandes vers le haut ou le bas du spectre.

Si l'on prend pour former la tête de la liste l'acétate sodio-uranique, dont la position est la plus élevée ou la plus avancée vers le violet, on peut classer les acétates doubles dans l'ordre suivant, en les désignant par les symboles de leurs éléments distinctifs : Na, Li, K, Mg, Am, Zn, Tl, Mn, Ba, Cu, Sr, Cd, Pb, Ca, Co. Mais il importe de noter qu'entre Am et Cd les changements successifs sont si peu marqués que l'ordre des termes dans cet intervalle n'a pas une rigueur parfaite, et qu'on peut y intervertir les rangs de deux termes consécutifs, même de trois dans certains cas.

Dans un sens général, on peut dire que les spectres d'absorption d'acétates uraniques doubles, dont le type, comme nous l'avons supposé, est le sodio-acétate (figure 5, bande 3), changent avec les spectres de fluorescence, ce qui dénoterait une étroite relation entre les deux phénomènes dont l'indépendance est néanmoins démontrée par ce fait, que, dans certains cas, tels que ceux du baryo-acétate où la fluorescence est très-faible, et du cobalto-acétate où elle est nulle, le spectre d'absorption se développe aussi bien que dans tout autre cas.

Tous les acétates doubles exhibent leurs spectres d'absorption avec une grande facilité ; on les obtient en dirigeant obliquement le spectroscope vers le flacon qui contient le sel solide en expérience.

En solution, les acétates doubles parfaitement neutres donnent par fluorescence, aussi bien que l'acétate simple, un spectre continu très-brillant ; mais il est surtout remarquable que leurs spectres d'absorption présentent tous la même apparence que celui de l'acétate simple, c'est-à-dire une absorption générale intense où l'on ne peut que difficilement découvrir les faibles indications de quelques bandes. En outre, de même que dans le cas du sel simple, une addition d'acide a le pouvoir de dissiper les ténèbres et de faire resplendir les bandes du n° 3 de la figure 5.

L'interprétation de ces faits nous semble faite : ils tendent à établir que *les acétates uraniques doubles n'existent pas en solution*. Les observations suivantes fortifieraient cette conclusion.

Les solutions neutres de la plupart de ces sels doubles sont au moins extrêmement instables ; elles se transforment souvent, par évaporation lente, en masses de cristaux mélangés. Les sels de plomb et de thallium ne se dissolvent pas véritablement à l'état neutre ; il se forme de l'uranate de l'autre oxyde jusqu'à la libération d'une quantité d'acide acétique suffisante pour constituer le reste du sel à l'état de sel acide.

Quelques sels, comme l'acétate cobalto-uranique, non fluorescents à l'état solide, montrent en solution une aussi brillante fluorescence que l'acétate simple uranique.

On remarquera d'ailleurs que nous employons le même dessin, 3, figure 5, pour représenter le spectre d'absorption de l'acétate sodio-uranique solide, et celui d'un acétate quelconque en solution.

La similitude de ces spectres est un fait d'un grand intérêt Il paraîtrait que les atomes de l'acétate uranique simple, en ce qui concerne la liberté et la vitesse de leurs mouvements, se trouvent dans des conditions qui les rapprochent du sel de soude plus que de tout autre.

Les expériences rapportées dans une première partie de ce mémoire, qui prouvent que la congélation n'a aucune influence sur les bandes, démontrent par cela même que ce n'est pas l'état mécanique de la solution, mais plutôt sa constitution moléculaire qui a de l'importance dans la question. Or, si nous nous rappelons que le sodio-acétate est anhydre, nous serons portés à conjecturer qu'une molécule d'eau remplace la base métallique du sel double.

En conséquence, nous nous hasardons à exprimer l'opinion que, dans ces solutions acides, qui seules donnent des bandes visibles, *le sel uranique existe comme acétate double d'eau et d'uranium*, et que l'acide additionnel a pour fonction de saturer cette base formée d'eau.

Si réellement c'est ainsi qu'agit l'acétate uranique, il n'est pas invraisemblable que l'acétate de l'autre base se comporte de la même manière; mais les méthodes connues ne fournissent pas le moyen de vérifier cette hypothèse.

Nous avons trouvé cependant une condition exactement parallèle dans tous les autres sels d'uranium que nous avons examinés, tels que les carbonates, les sulfates, etc., comme on le verra dans l'exposition détaillée des résultats que nous avons obtenus pour ces diverses substances.

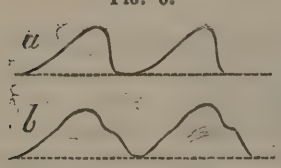
ACÉTATE SODIO-URANIQUE.

$$2\,(U^2O^5.C^4H^3O^3) + NaO.C^4H^3O^3.$$

Ce sel est, parmi tous les acétates uraniques, celui dont la fluorescence a le plus d'éclat. Son spectre est d'autant plus facile à observer avec exactitude et à étudier dans ses détails que la fente du spectroscope peut être rendue très-étroite.

Ce spectre diffère entièrement, par plusieurs particularités, du spectre de l'acétate uranique simple. D'abord les parties brillantes de ses bandes n'ont pas de terminaisons abruptes. En second lieu, on y voit, sur les flancs supérieurs des bandes les plus lumineuses, d'autres bandes d'un ordre secondaire qui apparaissent comme des reflets. Dans le fait, on a deux spectres, dont le plus brillant est fourni par l'acétate uranique et l'autre par le sel de soude. Les parties successivement lumineuses et obscures produisent pour les yeux l'effet d'une suite de reliefs et de dépressions dans une surface courbe, et, en séparant les deux spectres, les profils de leurs surfaces apparentes pourraient être représentés à peu près par la figure 6, la ligne *a* correspondant au spectre de l'acétate uranique, et la ligne *b* à celui du sel de soude.

Fig. 6.



Les positions relatives sont telles que le sel de soude est un peu plus élevé que celui de l'acétate uranique, et que chaque bande du premier tombe entre deux bandes du second. Cette disposition, combinée avec la différence des caractères, produit un spectre composé d'une singulière beauté, qui peut servir à reconnaître du premier regard, dans l'acétate ordinaire du commerce, la présence du sel de soude, qui n'est pas indiqué sur l'étiquette.

Un autre trait distinctif du spectre d'acétate sodio-uranique, et généralement des spectres d'acétates doubles, consiste en ce que l'espace correspondant aux deux groupes les plus inférieurs est occupé par quatre bandes tout à fait différentes dans leurs caractères de celles dont les positions sont plus élevées. C'est ce que montre le n° 3 de la figure 4.

L'absorption dans le spectre de ce sel double, ainsi que dans les autres de sa classe, est remarquable par sa belle régularité et la netteté des positions. Il n'est que légèrement obscurci par l'absorption générale, qui cache si souvent les bandes dans d'autres cas.

Chaque bande a une structure composée parfaitement définie; on y remarque, avec la partie lumineuse, une bordure en demi-teinte à terminaisons abruptes. (Voir le n° 3 de la figure 5.)

Nous avons déjà signalé les effets de la chaleur sur les bandes du spectre fluorescent du

même sel, nous avons vu que cet effet consiste à déplacer les bandes en les abaissant. Des observations minutieuses et multipliées sur les bandes d'absorption avec lumière transmise démontrent qu'elles sont sujettes à la même influence et qu'elles en éprouvent un effet de même nature.

Les résultats suivants, obtenus pour les positions de trois bandes, indiquent la grandeur du déplacement.

Bandes	3e	4e	5e
21° centigrades.....	105.4	115.8	126.6
138° —	103.8	114.2	125.0

Ainsi que nous l'avons déjà dit, l'acétate sodio uranique est doué, à la température ordinaire, d'une riche fluorescence qui donne un spectre continu.

A la température de 49° centigrades, cette fluorescence est décidément réduite, et, à 83 degrés, il en reste à peine quelques traces.

Afin de présenter les résultats sous une forme synoptique et de la manière la plus abrégée, nous enregistrons dans les tables ci-dessous I et II les positions que nous avons obtenues pour les bandes de fluorescence et d'absorption des divers acétates doubles. Nous signalerons ensuite ce qu'il peut être important de remarquer au sujet de certains sels.

TABLE Ire.

Positions des centres des bandes de fluorescence dans les spectres des acétates doubles.

Bandes	1re	2e	3e	4e	5e	6e	7e	8e	9e	10e
Ammonio.	»	»	41.6	45.8	53.4	62.8	71.8	81.9	92	101
Baryo....	»	»	»	45.2	53.4	62.4	72	82.3	92.4	100.6
Calcio....	»	37	40 8	45.6	53.4	61.9	71.7	81.4	91.7	100.2
Cadmio...	»	36	40.8	44.8	52.9	61.9	71.8	81.8	92	100.6
Cobalto...	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Lithio....	»	»	42.4	46	54.3	63.3	72.9	82	93.7	102.6
Magnésio.	»	»	41.6	46	53.5	63.2	72.3	82.1	92.8	»
Mangano.	»	»	»	»	53	61.3	70.5	81	89.4	101
Nickélo...	»	»	»	45.2	53	62	70.8	81.4	91.3	100
Plombo...	»	»	42	45.6	53	61.5	71.3	81.2	91.7	101.5
Potassio..	»	»	42.4	45.6	53.6	63.7	72.9	82.7	93.2	101.8
Rubidio..	»	»	»	»	53.8	63.3	72	82.6	93.2	»
Sodio....	36	40	44	48	56.3	64	73.8	83.8	94.4	103.8
Strontio..	»	»	»	45.5	53.7	63.2	74.3	82.2	92	»
Thallio...	»	»	»	45.6	53.4	62.8	71.7	82.7	92	»
Zinco....	»	»	42	45 6	53	62.5	72	81.8	92,4	»

On voit que le *cobalto* n'a pas de fluorescence appréciable.

TABLE II.

Positions des centres des bandes d'absorption dans les spectres des acétates doubles.

Bandes	1re	2e	3e	4e	5e	6e	7e
Ammonio.	»	»	105.4	115.8	127.2	137.2	149
Baryo....	»	»	105	115	125.3	137	149
Calcio....	»	93.7	103	114	124.4	136	147.4
Cadmio...	»	»	103	114.2	124.8	136	148.6
Cobalto...	»	»	104.6	115	125	137.5	148.6
Lithio....	»	»	105.4	115.8	126.6	136.8	148.6
Magnésio.	»	»	104.2	114.8	124.8	135.9	148.2
Mangano..	»	»	103	113	125	136.5	147
Nickélo...	»	»	103	114	125	136	148
Plombo..	»	»	102.6	113.8	124.4	135.8	148.6
Potassio..	»	»	104.6	115.4	125.9	137.2	149.4
Rubidio..	»	94.1	104.6	114.5	126	136.6	148.6
Sodio....	39.2	96	105.4	116	127.2	138.8	150.6
Strontio..	»	»	104.2	114.2	125	136.5	149
Thallio...	»	»	103.8	114.2	125.9	136.5	148.2
Zinco.....	»	»	103	113.4	124.4	135	146.7

ACÉTATE CALCIO-URANIQUE.

On ne produit aucun changement permanent dans les bandes de ce sel en le chauffant graduellement jusqu'à 200 degrés. A cette dernière température ou un peu au-dessous, il perd de l'eau et acquiert une couleur d'orange, avec réduction de la fluorescence. Si l'on examine les bandes pendant le chauffage, de la manière indiquée dans la première partie de ce mémoire, on trouve qu'elles s'abaissent notablement, mais le refroidissement les ramène à leurs positions primitives.

La table suivante, qui est la moyenne des résultats de deux séries d'observations, permet d'apprécier ce déplacement :

Bandes fluorescentes de l'acétate calcio-uranique.

Bandes	3e	4e	5e	6e	7e	8e
	—	—	—	—	—	—
A 18 degrés.	39.2	44	52.5	61.7	70.9	80.8
A 105 —	»	»	50.8	60.7	70.4	79.3

Les différences que l'on remarque entre les positions indiquées par la première ligne de cette petite table et celles qui sont données par la table Ire pour le spectre fluorescent du même sel sont explicables par le caractère toujours un peu vague des bandes spectrales et les variations d'intensité de l'éclairage.

La dessiccation à 150 degrés n'a aucune influence marquée sur la couleur et les apparences du sel, non plus que sur son spectre. Si l'on porte la température à 180 ou 200 degrés, on change la couleur du sel en jaune sombre, sans produire le moindre effet de déplacement ou autre sur les bandes.

ACÉTATE COBALTO-URANIQUE.

Ce sel cristallise dans le système orthorhombique; il est de couleur orange brun, sans fluorescence, et son spectre d'absorption est analogue à ceux des autres acétates doubles.

Séché à 100 degrés, il perd de l'eau sans se décomposer, et il acquiert une nuance sombre de sépia. Ses bandes d'absorption conservent leurs positions malgré l'obscurcissement de la teinte générale.

Mais si le sel à l'état solide n'a pas de fluorescence, il n'en donne pas moins, à l'état de solution, un fort spectre fluorescent, et ce fait s'accorde avec notre théorie, suivant laquelle tous les sels doubles se décomposent en se dissolvant, la solution d'acétate uranique étant d'ailleurs, comme nous le savons, fortement fluorescente.

Weselski (*Journal für praktische Chemie*, t. LXXV, p. 55) dit que ce sel change de couleur à 100 degrés, et qu'il perd de l'eau à 180 degrés; mais nous avons trouvé qu'il perd de l'eau à une température très-peu au-dessus de 100 degrés, ainsi que de l'acide acétique à 120 degrés.

ACÉTATE MAGNÉSIO-URANIQUE.

En cristallisant cet acétate double dans des conditions qui nous semblaient parfaitement identiques, nous avons obtenu deux produits notablement différents dans leurs propriétés.

Ainsi, un premier groupe de cristaux, obtenu d'une solution du mélange des acétates, perdit, par une dessiccation à 100 degrés, environ 6.2 pour 100 de son poids, et sa fluorescence donna un spectre continu, de C à F. En supposant que ce fût le sel à 12 atomes d'eau mentionné par Weselsky, la perte serait de 4 atomes d'eau. Un second groupe de cristaux, séché à 100 degrés, ne subit aucune perte notable, et il refusa de changer son spectre. Séché à 150 degrés, il perdit environ 6 pour 100 de son poids.

Nous poursuivons nos expériences sur ces produits, afin de nous assurer exactement de leur constitution.

ACÉTATE ZINCO-URANIQUE.

Par un chauffage à 100 degrés, ce sel perd sa transparence, en acquérant un beau lustre de soie, et il montre un spectre qui diffère de celui du sel normal non-seulement par les positions des bandes, mais aussi par leur caractère. Dans ce nouveau spectre, toutes les lignes sont bien définies, les bandes bien tranchées sur leurs bords supérieurs. Sous le double

rapport des positions et du caractère, elles correspondent à celles du spectre de l'acétate uranique normal. Cette remarque porterait à conclure que le sel double a subi une décomposition. La perte de poids (qui est de 6HO) ne semble pas incompatible avec cette manière d'envisager les faits.

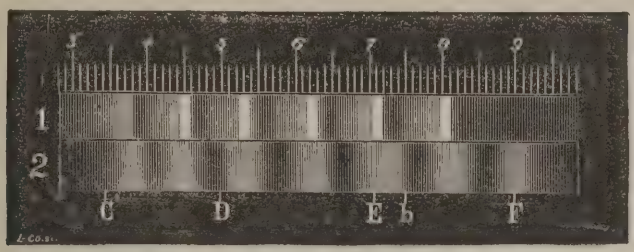
ARSÉNIATES D'URANIUM.

Nous avons examiné les composés suivants d'acide arsénique et de sesquioxyde d'uranium :

$U^2O^3\,2HO, AsO^5 + 3HO$, Arséniate uranique.
$2(U^2O^3)HO, AsO^5 + 8HO$, Arséniate di-uranique.
$CaO, 2(U^2O^3), AsO^5 + 8HO$, Urano-spinite. } Artificiel.
$CuO, 2(U^2O^3), AsO^5 + 8HO$, Zeunerite. }

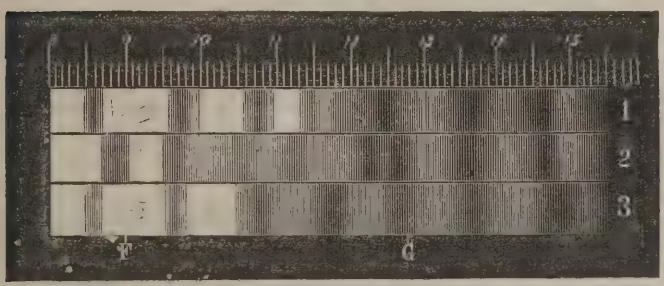
Ce tableau des sels que nous avons expérimentés dans le groupe des arséniates n'embrasse qu'un trop petit nombre de cas pour qu'il soit possible de tirer de nos résultats des déductions d'une grande étendue. Nous serions toutefois portés à inférer de ces résultats, comme on pourra en juger, une fixité particulière dans leurs relations spectrales.

Fig. 7.



Arséniates et carbonates. (Sp. de Fluorescence.)

Fig. 8.



Arséniates et carbonates. (Sp. d'Absorption.)

Les trois premiers sels ont une fluorescence inégale en intensité lumineuse, mais dont les spectres ont les mêmes bandes, et ces bandes sont parfaitement caractéristiques.

La zeunerite ne manifeste aucune fluorescence.

Les bandes des premiers ont une apparence de rubans étroits et presque sans reliefs, les teintes n'offrant qu'à un faible degré ces ondulations ou ces décroissances de clarté qu'on remarque dans les spectres des autres sels. On dirait que les rubans sont déployés dans une ombre presque uniforme, rompue brusquement par une vive lumière, du côté de la plus grande réfrangibilité. Le premier spectre de la figure 7 peut en donner une idée.

Les quatre sels considérés donnent un même spectre d'absorption, caractérisé, comme celui de fluorescence, par des rubans étroits où les parties lumineuses se détachent vivement sur un fond plat. Au delà de 110, où commence l'absorption générale, les bandes, en même temps qu'elles s'obscurcissent, prennent des teintes plus graduées.

BORATE URANIQUE.

Un spécimen de ce sel fut préparé suivant la méthode Richter (1). D'après une remarque

(1) C'est-à-dire par une addition de borax à une solution d'acétate uranique, ce qui donne un précipité volumineux.

précédente sur la tendance de l'oxyde uranique à se combiner avec l'acide uranique, nous ne fûmes pas surpris de trouver que le précipité, malgré un lavage prolongé, montrait des signes non équivoques de la présence de la soude.

Comme nous n'obtînmes de ce sel aucun spectre de fluorescence ni d'absorption, nous ne jugeâmes pas à propos de pousser plus loin notre examen sur sa composition.

Une portion de borax en fusion, à laquelle on ajouta de l'oxyde uranique, donna, après avoir été humectée, deux spectres de fluorescence en des endroits différents. Il nous semble donc probable qu'il existe au moins deux composés de ces corps susceptibles de fluorescence.

CARBONATES URANIQUES.

Le carbonate d'uranium *per se* n'existe pas, mais sa combinaison avec les carbonates alcalins forme de beaux cristaux de sels doubles peu solubles.

Le sel d'ammonium $U^2O^3, CO^2 + 2(AzH^4OCO)$ a été déjà mentionné; les composés correspondants de sodium et de potassium s'obtiennent en dissolvant les uranates de ces bases dans de fortes solutions chaudes de leurs carbonates respectifs.

Les carbonates uraniques examinés jusqu'ici sont les suivants :

$$U^2O^3, CO^2 + 2(AzH^4O, CO^2).$$
$$U^2O^3, CO^2 + 2(KO, CO^2).$$
$$U^2O^3, CO^2 + 2(NaO, CO^2).$$

Tous n'ont qu'une faible fluorescence, dont la valeur lumineuse relative décroît dans l'ordre suivant : ammonio-, sodio-, potassio-. Par leurs caractères, les spectres de ces sels ressemblent beaucoup aux spectres les moins brillants des acétates doubles, si ce n'est qu'ils présentent près du bord le plus réfrangible de chaque bande une ligne étroite très-lumineuse.

Les positions correspondantes sont les mêmes dans les spectres de ces trois sels, ou du moins leurs différences n'étaient pas appréciables par les méthodes employées dans leur examen. Elles sont représentées par le n° 2 de la figure 7.

Les spectres d'absorption de l'ammonio- et du potassio- ne peuvent se distinguer l'un de l'autre, ni d'aucun de ceux que donnent les solutions des trois sels. Le n° 2 de la figure 8 représente le spectre d'absorption du sodio-sel; le n° 3, celui qui est commun aux deux autres sels et aux trois solutions.

Les bandes d'absorption de tous ces carbonates sont remarquables par leur force et leur netteté. Stokes les signala le premier et suggéra l'idée d'en faire un moyen de reconnaître les sels de ce groupe en solutions. (*Philosophical Transactions*, 1852, part. II, p. 522.)

Ce qui frappe particulièrement l'attention dans l'examen du spectre d'absorption des carbonates, c'est la proéminence apparente des trois portions de bandes situées environ à 105, 115 et 125, qui ressortent par leur clarté sur un fond léger, l'absorption générale, qui commence au-dessus de ces bandes, rendant les suivantes beaucoup moins saillantes.

OXYCHLORURES.

Dans cette classe, nous n'avons examiné que les trois sels suivants, les seuls que nous ayons pu obtenir jusqu'à ce jour :

L'oxychlorure uranique $U^2O^2Cl + HO$, dans divers états d'hydratation qui ne sont pas encore déterminés ;

L'oxychlorure ammonio-uranique $U^2O^2Cl + AzH^4Cl + 2HO$;

L'oxychlorure potassio-uranique $U^2O^2Cl + KCl + 2HO$.

Le procédé de préparation directe des sels doubles est très-simple : il consiste à mélanger les chlorures respectifs en proportions atomiques, en ajoutant un excès d'acide chlorhydrique, et à placer ce mélange sur un dessiccateur. Mais souvent nous avons trouvé que, dans ces conditions, les sels cristallisaient séparément, et que, dans des essais répétés, ils refusaient obstinément de former un composé.

Un jour cependant il nous arriva de réussir dans l'essai d'un moyen qui consistait à tenir plongé dans la solution acide un cristal de sel double, que nous avions déjà obtenu ; ce cristal

opéra comme un noyau, il devint un centre autour duquel nous eûmes la satisfaction de voir apparaître et s'agglomérer une multitude de cristaux de même espèce. Cette expérience, que nous ne pouvions manquer de répéter, a eu constamment un succès admirable. C'est ainsi qu'un mélange d'oxychlorures ammonio- et uranique, qui avait refusé pendant plusieurs mois de nous donner une particule de sel double, a produit en vingt-quatre heures, par l'introduction d'un ou deux petits cristaux déjà formés, une riche récolte cristalline qui continua à se grossir les jours suivants.

OXYCHLORURE URANIQUE.

$$U^2O^2Cl + HO.$$

Une solution neutre de ce sel, soumise à la dessiccation, forme une masse d'un jaune opaque, douée d'une fluorescence modérée, donnant un spectre que représente le n° 2 dans la figure 9. Cette substance est celle que l'on connaît généralement comme l'oxychlorure uranique, et que l'on nomme aussi dans le commerce le chlorure uranique.

Le caractère général de son spectre de fluorescence est celui qui peut être considéré comme normal dans les sels uraniques, une série de bandes en reliefs arrondis, se terminant brusquement sur les bords supérieurs.

La lumière transmise produit un spectre d'absorption très-marqué (n° 1 de la fig. 10).

Partout où l'oxychlorure neutre est dissous, il donne à la solution une riche teinte orange, dont le spectre a une absorption générale considérable et montre seulement quelques bandes.

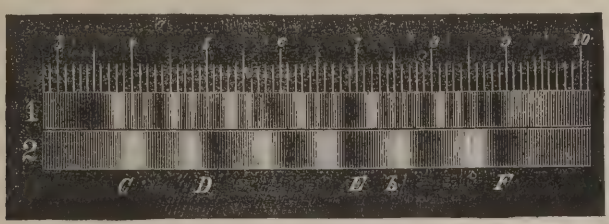
L'addition d'un peu d'acide chlorhydrique réduit notablement la couleur, et, de même dans le cas analogue de l'acétate uranique, le spectre s'en trouve singulièrement clarifié, ainsi que le montre le n° 3 de la figure 10.

Les mêmes bandes se reproduisent dans les spectres des solutions des doubles sels ammonique et potassique, ce qui nous conduit à conclure que les chlorures doubles n'existent, comme les acétates doubles, qu'à l'état solide ou cristallin.

Si l'oxychlorure uranique est cristallisé d'une solution très-acide dans un dessiccateur, le produit est une masse jaune transparente, dont le spectre a le double caractère du n° 4 de la planche Ire.

Il nous semble difficile de ne pas reconnaître l'indication de la présence de deux hydrates; mais il est curieux de remarquer avec quelle régularité ce spectre reparaît chaque fois que l'oxychlorure uranique cristallise d'une solution acide. Nous l'avons rencontré constamment dans nos vaines tentatives pour obtenir les sels doubles par le procédé direct.

FIG. 9.



Spectre fluorescent des oxychlorures.

OXYCHLORURE AMMONIO-URANIQUE.

$$U^2O^2Cl + AzH^4Cl + 2HO.$$

La formation première de ce sel double n'est pas exempte de difficultés, comme déjà nous l'avons constaté; mais une fois qu'il est formé, s'il contient un léger excès d'acide, il fond par la chaleur et cristallise instantanément par le refroidissement.

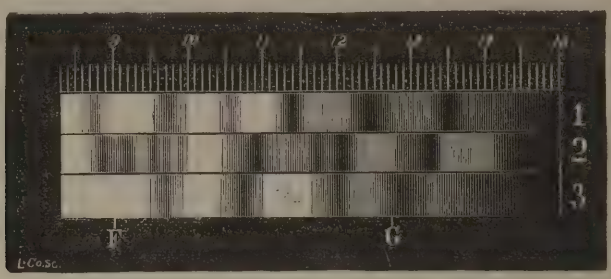
Si on le maintient à l'état de fusion, il se forme un corps jaune opaque, doué d'une belle fluorescence et donnant un spectre continu.

Le sel normal est peut-être, dans toute la série, un de ceux dont la fluorescence a le plus d'éclat, et son spectre est aussi des plus remarquables (1, fig. 9). Chaque bande de ce spectre

présente, dans ses apparences, une surface ondulée composée de plusieurs nappes, au nombre de trois à cinq, dont le riche coloris se combine harmonieusement avec les ombres et les lumières pour produire un effet merveilleux.

Le spectre d'absorption du même sel présente aussi, à quelque degré, le caractère composite, comme le montre 2, figure 10.

Fig. 10.



Spectre d'absorption des oxychlorures.

OXYCHLORURES POTASSIO-URANIQUES.

$$U^2O^2Cl + KCl + 2HO.$$

Cet oxychlorure, dans toutes ses relations fluorescentes, ressemble au précédent, sauf que ses bandes ont des positions un peu plus élevées. Cette différence est même si petite qu'elle ne serait pas sensible sur les échelles de nos dessins.

(*La suite prochainement*).

COMPTES-RENDUS

DES

MÉMOIRES PUBLIÉS DANS LE BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE BERLIN

Par Frédéric Reverdin.

Sur les acétones de la série aromatique (kétones) et les chlorures acides.

Par MM. S. Grucarevic et V. Merz.

Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, août 1873, p. 729 et suiv.

α et β *naphtylphénylacétone*. — Cet acétone s'obtient en chauffant à 170-180 degrés du chlorure de benzoyle avec de la naphtaline et du zinc; le produit de la réaction est une huile épaisse qui ne se solidifie qu'au bout d'un certain temps, lorsqu'on n'a pas employé un excès de naphtaline. Le produit soumis à la distillation laisse passer au-dessus de 300 degrés une huile rougeâtre possédant l'odeur de l'essence d'amandes amères et qui cristallise au bout de quelques jours. Les cristaux purifiés se présentent finalement sous la forme de prismes incolores qui correspondent à l'α naphtylphénylacétone α — $C^{10}H^7.CO.C^6H^5$ et fondent à 75°.5. Les eaux-mères laissent déposer des aiguilles qui possèdent tous les caractères du β naphtylacétone fondant à 82 degrés.

Le chlorure de benzoyle donne donc avec la naphtaline, de même que l'acide benzoïque, les deux acétones prévus par la théorie, avec cette seule différence que la première de ces réactions est moins favorable à la formation de la combinaison β.

$$C^{10}H^8 + C^6H^5.CO.Cl = \alpha \text{ et } \beta\ C^{10}H^7 - CO - C^6H^5 + HCl.$$

Il faut remarquer qu'on doit employer dans cette réaction une quantité relativement faible de zinc. Si l'on n'observe pas cette condition, la réaction est violente et il se forme beaucoup de résidus charbonneux.

On arrive au même résultat en remplaçant le zinc par du fer.

On pouvait espérer obtenir du naphtylphénylacétone en faisant agir directement du chlorure de benzoyle sur la naphtaline, vu la facilité relative avec laquelle l'atome d'hydrogène de la série naphtalique est substituable. La pratique ne vint pas réaliser cette idée théorique; le chlorure de benzoyle, en effet, n'agit sur la naphtaline pour donner naissance à du naphtylphénylacétone que lorsque le premier de ces composés contient à la fois de l'acide benzoïque et du pentachlorure de phosphore.

L'α naphtylphénylacétone, obtenu par cette méthode, fond à 75°.5 et paraît être l'acétone aromatique le plus facile à préparer.

α-dinaphtylacétone. — On le prépare en faisant agir de l'α chlorure de naphtoyle sur un excès de naphtaline et en présence d'une très-petite quantité de zinc. Il se dégage beaucoup d'acide chlorhydrique et la réaction est terminée au bout de trois quarts d'heure à une heure et demie.

Le produit de la réaction soumis à la distillation laisse passer, bien au-dessus de 300 degrés, une huile brune qui se prend bientôt en une masse cristalline. Ces cristaux, purifiés, fournissent l'α dinaphtylacétone correspondant à la formule :

$$C^{10}H^{7}.CO.C^{10}H^{7}.$$

Ce composé fond à 135 degrés.

Les auteurs ont préparé par la même méthode le β dinaphtylacétone, le diphénylacétone, le tolylphénylacétone, et le cymylphénylacétone.

Ils ont également obtenu, mais en très-petite quantité, le méthylphényl et le méthylnaphtylacétone, en faisant agir le chlorure d'acétyle sur la benzine et sur la naphtaline en présence du zinc.

Ces synthèses prouvent que les chlorures acides, en présence de certains réactifs, agissent sur les carbures d'hydrogène de la même façon qu'ils agissent sur les alcools. Dans le premier cas, on obtient des acétones; dans le second cas, des éthers.

Les chlorures acides sont enfin susceptibles de réagir sur d'autres composés que ceux qu'on vient de citer, par exemple sur le phénol.

Lorsqu'on chauffe un mélange de 1 molécule de phénol et à peu près 2 molécules de chlorure de benzoyle, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, et qu'on y ajoute un peu de zinc, le dégagement d'acide chlorhydrique recommence et l'on obtient une masse semi-liquide possédant l'odeur de l'essence d'amandes amères. Cette huile se prend bientôt en cristaux qui furent analysés.

		Trouvé.	Calculé.
Carbone	=	79.24	79.47
Hydrogène	=	4.78	4.65

Ces chiffres correspondent à la formule du benzoate de phénol benzoylique :

$$C^{20}H^{14}O^{3} \text{ ou } \begin{matrix} C^{6}H^{4}.OC^{7}H^{5}O \\ | \\ CO \\ | \\ C^{6}H^{5}. \end{matrix}$$

Il prendrait naissance en vertu de l'équation suivante :

$$C^{6}H^{5}.OH + C^{7}H^{5}O.Cl = C^{6}H^{5}.OC^{7}H^{5}O + HCl.$$

$$C^{6}H^{5}.OC^{7}H^{5}O + \begin{matrix} C^{6}H^{5} \\ | \\ CO \\ | \\ Cl \end{matrix} = \begin{matrix} C^{6}H^{4}.OC^{7}H^{5}O \\ | \\ CO \\ | \\ C^{6}H^{5} \end{matrix} + HCl$$

Ce benzoate fond à 112°.5. Une solution alcoolique de potasse caustique le décompose à 100 degrés, en donnant naissance à de l'acide benzoïque et à un corps qui n'a pas encore été étudié. (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 6e année, p. 1258 et suiv.)

Sur la décomposition de quelques acétones aromatiques au moyen de la chaux sodée.

Par les mêmes.

On a chauffé l'α naphtylphénylacétone avec un excès de chaux sodée et pendant huit heures à une température de 350 degrés. Il s'est formé de la naphtaline et de l'acide benzoïque ; mais, malgré la haute température, une partie de l'acétone n'a pas été modifiée.

Le β naphtylphénylacétone, traité de la même manière, se décompose également en acide benzoïque et naphtaline, d'après l'équation suivante, commune aux deux acétones :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ | \\ CO \\ | \\ C^{10}H^7 \end{matrix} + NaOH = C^6H^5.CO.ONa + C^{10}H^8.$$

L'α dinaphtylacétone, chauffé avec de la chaux sodée, donne, outre la naphtaline, les acides α et β naphtoïques, ce qui fit supposer aux auteurs que la combinaison primitive était de l'α-β dinaphtylacétone :

$$\begin{matrix} \alpha)\ C^{10}H^7 \\ | \\ CO \\ | \\ \beta)\ C^{10}H^7. \end{matrix}$$

Ils ont vérifié la justesse de leur hypothèse en reproduisant l'α-β dinaphtylacétone au moyen du mercure-dinaphtyle et du β chlorure de naphtoyle, et en comparant le composé ainsi obtenu avec celui qu'ils avaient d'abord nommé α dinaphtylacétone.

L'équation suivante rend compte de ce mode de production de l'α-β dinaphtylacétone :

$$\begin{matrix} \alpha\ C^{10}H^7 \\ | \\ H^9 \\ | \\ \alpha\ C^{10}H^7 \end{matrix} + 2\begin{matrix} C^{10}H^7.CO \\ | \\ Cl \end{matrix} = HgCl^2 + 2\begin{matrix} \alpha\ C^{10}H^7 \\ | \\ CO \\ | \\ \beta\ C^{10}H^7 \end{matrix}$$

Les deux modifications du β dinaphtylacétone, obtenues par les auteurs de ce mémoire et traitées par la chaux sodée, donnèrent, outre la naphtaline, de l'acide β naphtoïque.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 6e année, p. 1246 et suiv.)

Sur le chlorobromacétone.

Par M. Albert Theegarten.

On sait que les acides chlorhydrique et bromhydrique donnent avec la glycérine la chlorhydrine et la bromhydrine, et que la dichlorhydrine, soumise à l'oxydation, donne du dichloracétone isomère à celui qu'on obtient en faisant agir directement le chlore sur l'acétone.

La théorie admet deux dichloracétones isomères $CH^3.CO.CHCl^2$ et $CH^2.Cl.CO.CH^2Cl$, qui ont déjà été préparés ; mais on ne connaissait pas jusqu'à présent d'acétone dans lequel 2 atomes d'hydrogène fussent remplacés par 2 atomes d'haloïdes différents. L'auteur est venu combler cette lacune en préparant le chlorbromacétone.

La chlorbromhydrine s'obtient en faisant agir l'acide bromhydrique fumant sur l'épichlorhydrine, et ce composé fut soumis à l'oxydation d'après la méthode due à M. Markownikoff, pour l'oxydation de la dichlorhydrine.

Le produit de l'oxydation fut distillé et les parties qui passèrent entre 176-180 degrés, refroidies à 0 degré, donnèrent une masse cristalline qui fut analysée après avoir été desséchée sur l'acide sulfurique.

L'analyse a donné les résultats suivants :

		Trouvé.	Calculé pour C^3H^4BrClO.
C	= 20.73 pour 100.	20.55	20.99
H	= 2.59 —	2.62	2.33

La détermination du chlore et du brome fut faite au moyen de la combinaison que forme le chlorbromacétone avec le sulfite acide de soude $CH^2.Cl.COCH^2Br.SO^3NaH$.

Le chlorbromacétone se présente sous la forme de cristaux bien déterminés, peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool et l'éther, et possédant une odeur piquante.

Le chlorbromacétone fond à 34-35°.5, cristallise à 24 degrés et distille à 177-180 degrés.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 6e année, p. 1276.)

Dérivés de la glycérine.

Par M. Ernst Brackebusch.

L'auteur qui étudie dans ce moment les dérivés de la glycérine présente une notice préliminaire sur le trinitroglycéryle qu'il a obtenu en faisant agir, d'après la méthode de M. le professeur Victor Meyer, l'azotite d'argent sur la tribromhydrine.

A la température ordinaire, ces deux corps ne réagissent pas ; la réaction se fait par contre aisément à chaud ; il se produit d'abondantes vapeurs, tandis que le thermomètre monte à 190-200 degrés.

La partie distillée se sépare bientôt en deux couches possédant l'odeur de l'acide nitreux ; la couche supérieure est un liquide clair et très-mobile, tandis que la couche inférieure se présente sous la forme d'une huile jaunâtre. Cette huile est le trinitroglycéryle, tandis que la couche supérieure est probablement de l'éther nitré.

Le trinitroglycéryle, traité par une solution alcoolique de potasse caustique, donne un corps facilement cristallisable, très-soluble dans l'eau et qui n'est autre que le sel de potasse de trinitroglycéryle.

Le trinitroglycéryle peut être très-facilement transformé en triamidoglycéryle avec le fer et l'acide acétique, par exemple. Le triamidoglycéryle se présente sous la forme d'une huile soluble dans une grande quantité d'eau.

Le chlorhydrate de triamidoglycéryle cristallise facilement et donne avec le chlorure de platine un sel double qui cristallise en octaèdres. Ce sel fut analysé et les nombres obtenus correspondent à ceux que demande la théorie.

L'auteur poursuit l'étude de ce sujet.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 6e année, p. 1289 et suiv.)

Dosage de l'anthracène.

Par M. E. Luck.

L'auteur a eu l'occasion de faire dans le laboratoire de l'usine de MM. Meister, Lucius et Brüning, une série de recherches pour déterminer d'une manière exacte la quantité d'anthracène pure contenue dans l'anthracène brut. Ces recherches l'ont conduit à adopter une méthode qui consiste à doser l'anthracène sous forme d'anthraquinone.

L'anthracène est facilement oxydé lorsqu'on le traite en solution acétique avec 3 à 4 fois son poids d'acide chromique et à l'ébullition ; l'anthraquinone n'est pas susceptible d'oxydation, même lorsqu'on prolonge l'ébullition avec l'acide chromique pendant deux heures.

Les impuretés, au contraire, qui accompagnent l'anthracène, se transforment facilement par une ébullition prolongée en acides et en corps solubles dans les solutions alcalines, et, par conséquent, faciles à séparer de l'anthraquinone.

L'auteur propose donc la méthode suivante : On dissout environ 1 gramme de l'anthracène à analyser dans 45 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable, et on porte le mélange à l'ébullition ; on filtre, si cela est nécessaire, et on ajoute peu à peu à la solution 10 grammes d'acide chromique dissous dans 5 centimètres cubes d'eau et 5 centimètres cubes d'acide acétique, de manière à ce que le liquide ne cesse pas de bouillir. On opère ainsi jusqu'à ce que le mélange prenne une couleur vert-jaune ou jusqu'à ce qu'une goutte de la solution, portée sur une pièce d'argent, y détermine la formation d'une tache rousse (chromate d'argent). On laisse refroidir, on étend la solution avec 150 centimètres cubes d'eau, on filtre après quelques heures et on lave la quinone formée d'abord avec de l'eau, ensuite avec une solution très-étendue de potasse caustique, puis encore une fois avec de l'eau pure. On sèche la sub-

stance ainsi obtenue à 100 degrés et on pèse. Il faut ajouter à la quantité d'anthraquinone obtenue 0gr.010, qui, d'après les recherches de M. Luck, passe dans la solution contenant 50 grammes d'acide acétique et 150 centimètres cubes d'eau.

L'acide chromique du commerce contenant souvent du plomb, on devra, dans ce cas, laver le précipité d'anthraquinone avec une solution d'acétate d'ammoniaque.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 6e année, p. 1347.)

Préparation de la métatoluidine au moyen de l'aniline du commerce.

Par M. Schæl.

Toutes les méthodes indiquées jusqu'à présent pour la préparation de la métatoluidine sont ou trop coûteuses ou peu pratiques.

La méthode que l'auteur recommande repose sur la différence de solubilité des nitrates de métatoluidine, d'aniline et de paratoluidine, et sur la différence de solubilité du chlorhydrate de métatoluidine et des chlorhydrates de ses homologues supérieurs.

L'auteur a transformé en nitrate une aniline possédant les points d'ébullition suivants :

196	degrés	=	27	pour 100.
198	—	=	60	—
200	—	=	77	—
202	—	=	85	—
204	—	=	90	—

Il a traité 10 livres d'aniline avec de l'acide nitrique possédant un poids spécifique de 1.2. La masse cristalline qui se sépare par le refroidissement fut filtrée et pressée. Le produit pressé fut dissous dans de l'eau chaude jusqu'à ce que la solution présente un poids spécifique de 1.1, les cristaux filtrés et pressés. Ce produit fut de nouveau dissous dans de l'eau chaude, de manière à ce que la solution présente une densité de 1.075 ; les cristaux séparés furent filtrés et pressés, puis dissous de manière à former une solution de 1.05, poids spécifique.

Les cristaux qui se séparèrent de cette dernière solution furent décomposés avec de la soude caustique et on obtint ainsi une huile qui ne contient plus en fait d'impuretés que des bases bouillant à une haute température.

On dissout enfin cette huile dans l'acide chlorhydrique de 20 pour 100. Il se sépare par le refroidissement des cristaux qui furent dissous plusieurs fois dans le moins d'eau possible, puis décomposés par la soude caustique. L'huile qui résulte de cette décomposition passe à la distillation et à la température constante de 197 degrés, et ne présente plus aucune des réactions de l'aniline ou de la paratoluidine. Elle est entièrement composée de métatoluidine.

Dix livres d'aniline ont donné finalement à l'auteur de cette étude une livre de métatoluidine. (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 6e année, p. 1361.)

Dosage de l'alcool méthylique dans l'esprit de bois du commerce.

Par M. G. Krell.

La consommation de l'alcool méthylique devient de jour en jour plus importante par suite du développement que prend la fabrication des couleurs de méthylaniline. Il paraissait donc désirable de posséder une méthode de dosage de l'alcool méthylique plus sûre que celle qui consiste à prendre le point d'ébullition et la densité de l'alcool à analyser ou à se baser sur les réactions qu'il présente envers l'acide sulfurique, la soude caustique, le sel marin ou l'eau, etc.

L'esprit de bois contient en effet un mélange de différents corps non encore bien déterminés, qui peuvent présenter certains inconvénients dans la fabrication de ses dérivés.

L'auteur propose de déterminer la contenance de l'esprit de bois du commerce en alcool méthylique par sa transformation en iodure de méthyle. Cette transformation s'opère facilement et rapidement au moyen du biiodure de phosphore. Comme on n'obtient pas avec l'al-

cool méthylique chimiquement pur la quantité théorique d'iodure de méthyle, il faut prendre comme terme de comparaison la quantité qu'on obtient réellement.

La substance qui rend le plus souvent l'alcool méthylique impur est l'acétone. Ce composé ne donnant avec le biiodure de phosphore aucun corps semblable en iodure de méthyle, ne peut pas fausser les résultats du dosage proposé.

L'éther méthylacétique, par contre, que l'on trouve souvent dans l'esprit de bois, donne avec le biiodure de phosphore un peu d'iodure de méthyle. Cette cause d'erreur n'a pas grande importance, car, dans la fabrication des couleurs de méthylaniline, on peut admettre que le groupe méthylique de l'éther méthylacétique entre en réaction et contribue à la méthylation de l'aniline. En outre, on peut facilement doser l'éther méthylacétique contenu dans l'esprit de bois en titrant une quantité déterminée avec la solution normale de soude.

L'esprit de bois renferme encore de petites quantités de carbures d'hydrogène encore inconnus, qui donnent avec l'iodure de méthyle des résines, mais aucun produit distillant à 100 degrés.

Voici maintenant la méthode de dosage employée par l'auteur.

On introduit dans un ballon de 100 grammes environ 30 grammes de biiodure de phosphore (PI^2) sec, le bouchon du ballon est percé de deux trous, dont l'un laisse passer une pipette de 5 centimètres cubes, tandis que l'autre est muni d'un appareil réfrigérant servant d'abord à cohober, puis à distiller.

On fait couler goutte à goutte dans le ballon 5 centimètres cubes de l'esprit de bois à doser, puis on chauffe au bain-marie pendant cinq minutes. Au bout de ce temps, on place son appareil de manière à ce que l'iodure de méthyle formé distille. On reçoit le produit de la distillation dans un récipient gradué, de 25 centimètres cubes environ; on remplit le récipient d'eau et on agite; l'iodure de méthyle se rassemble au fond du récipient gradué et il ne reste plus qu'à lire le volume qu'il occupe à la température de 15 degrés.

5 centimètres cubes d'alcool méthylique pur donnent $7^{cc}.19$ d'iodure de méthyle, quantité qui se rapproche passablement de celle qui est indiquée par la théorie.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 6e année, p. 1311.)

Nouvelle synthèse du glycocolle.

Par M. A. Emmerling.

L'acide iodhydrique peut agir de deux manières sur les substances organiques. Il peut les réduire ou les décomposer comme les acides en présence de l'eau. En outre, ces deux actions peuvent se produire en même temps, c'est ce que prouve la synthèse nouvelle du glycocolle.

Lorsqu'on traite du cyanogène avec de l'acide iodhydrique concentré et à l'ébullition, un atome de cyanogène est transformé par addition d'hydrogène en reste méthylamine, tandis que le second atome de cyanogène est transformé en groupe carboxyle par l'échange d'un atome d'azote contre les éléments de l'eau. On obtient ainsi le glycocolle d'après l'équation suivante :

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} + 5HI + 2H^2O = \begin{matrix} CH^2.NH^2 \\ | \\ COOH \end{matrix} + NH^4I + I^4.$$

L'expérience ci-dessus peut se faire de la manière suivante : On chauffe dans une cornue de l'acide iodhydrique de 1.96 poids spécifique, tandis qu'on fait arriver du gaz cyanogène dans le liquide. Au bout de quelques heures, l'opération est terminée, on évapore l'acide iodhydrique en excès, on dissout le résidu d'iodure d'ammonium dans de l'eau et on le fait bouillir avec de l'oxyde hydraté de plomb jusqu'à ce que la solution ne donne plus de réaction indiquant la présence de l'iode. La solution filtrée, traitée par de l'hydrogène sulfuré et évaporée, laisse un résidu composé de glycocolle.

L'auteur s'est assuré que le résidu était bien composé de glycocolle en le traitant avec de l'oxyde hydraté de cuivre. On obtient ainsi les aiguilles bleues qui caractérisent la combinaison du glycocolle avec le cuivre. Ce composé fut analysé et correspond à la formule :

$$(C^2H^4NO^2)_2Cu + H^2O.$$

Cette synthèse offre de l'intérêt au point de vue des relations qui existent entre l'acide urique et le glycocolle, relations qui ont été signalées par M. Strocker. Cet auteur tirait, du fait que l'acide urique traité par l'acide iodhydrique ou l'acide chlorhydrique fumant donne du glycocolle, la conclusion que l'acide urique contenait comme groupe constituant le reste du glycocolle ou le glycolyle.

D'après la synthèse de M. Emmerling, on est conduit à admettre que l'acide urique contient comme groupe constituant du cyanogène, lequel serait transformé par l'action de l'acide iodhydrique en glycocolle.

La question n'est cependant pas complétement résolue, puisque, d'après M. Strecker, l'acide urique traité par l'acide chlorhydrique donne du glycocolle, tandis que le cyanogène, traité par le même réactif, n'en donne pas. Il faut remarquer cependant que, dans l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide urique, il se forme des composés organiques réducteurs qui, en présence de ce réactif, peuvent exercer la même action que l'acide iodhydrique seul.

Les recherches subséquentes que l'auteur se propose de faire viendront probablement résoudre cette importante question.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 6e année, p. 1351 et suiv.)

DE L'ESSAI DES EAUX POTABLES.

Par M. le docteur Ferdinand Fischer.

Traduit de l'allemand pour le *Moniteur scientifique* par M. Auguste Guerout.

Une bonne eau potable doit présenter les caractères suivants :

1° Elle doit être claire, incolore et inodore;

2° Sa température aux différentes époques de l'année ne doit varier qu'entre de faibles limites (6 à 12 degrés);

3° Elle ne doit contenir qu'une petite proportion de matière organique et être complétement exempte de corps organisés (agents de putréfaction);

4° Elle ne doit contenir ni ammoniaque ni acide nitreux, ni une trop grande quantité de nitrates, de sulfates et de chlorures;

5° Elle ne doit pas être trop dure et surtout ne pas renfermer une trop forte proportion de sels de magnésie.

Une bonne eau potable peut contenir, par litre :

Matières organiques. — 40 milligrammes (soit 0.25 équivalents en milligrammes = 2 milligrammes d'oxygène = 8 milligrammes $KMnO^4$).

Acide nitrique. — 0.5 équivalents en milligrammes (27 milligrammes Az^2O^5, 31.5 milligrammes $HAzO^3$).

Chlore. — 1 équivalent en milligrammes ($35^{mgr}.5$).

Acide sulfurique. — 2 équivalents en milligrammes (80 milligrammes SO^3, 98 milligrammes H^2SO^4).

Magnésium. — 2 équivalents en milligrammes (24 milligrammes Mg, 40 milligrammes MgO).

Calcium. — 4 équivalents en milligrammes (80 milligrammes Ca, 112 milligrammes CaO), soit une dureté totale de 16°.8.

A la dernière limite, on pourra encore considérer comme potable une eau contenant, par litre et en milligrammes :

1 équivalent d'acide nitrique.
3 — de chlore.
8 — de chaux.

mais qu'elle est exempte de matières putrescibles.

Il va de soi que l'on ne peut déterminer la qualité d'une eau par le dosage d'un seul des éléments qu'elle renferme; ainsi, deux eaux rendues impures par une égale quantité de matières fécales pourront contenir, suivant la nature du sol, l'une très-peu de matières orga-

niques mais beaucoup d'ammoniaque et d'acide nitrique, l'autre, au contraire, peu d'acide nitrique mais beaucoup de matières organiques, etc.

Le fait avancé par Muller qu'une eau contient d'autant moins d'ammoniaque qu'elle renferme plus d'acide nitrique, et *vice versâ*, n'est exact que dans certaines conditions (1).

Des recherches isolées, comme le dosage de l'acide nitrique, par Reich et Goppelsrœder (2), la détermination des matières organiques, par Almen (3) ou l'essai microscopique par Bischoff (4), ne peuvent avoir qu'une valeur relative.

On doit encore prendre en considération la manière dont l'eau est recueillie et l'influence des conduites dans lesquelles elle circule, particulièrement lorsque l'on emploie des tuyaux de plomb ou de cuivre.

L'eau de pluie ne doit être considérée comme eau potable que lorsqu'elle a été mise à l'abri des impuretés, conservée dans une bonne citerne et qu'elle n'est pas trop vieille (5).

Il est rare que l'eau de rivière puisse être utilisée comme eau potable, sa température est beaucoup trop variable et on ne peut jamais éviter complétement qu'elle ne soit souillée de matières animales (6).

On a depuis longtemps reconnu que les eaux stagnantes sont impropres aux usages de la table en raison des matières putrides qu'elles renferment, et le Coran désigne comme une des peines de l'autre monde la condamnation à boire de l'eau stagnante.

On voit donc que seules l'eau de source et l'eau de pluie non encore chargée d'organismes présenteront les caractères de l'eau potable.

ESSAI D'UNE EAU POTABLE.

I. — *Température et prise d'essai.*

On détermine la température d'une eau à la source même au moyen d'un thermomètre donnant au moins le $^1/_{10}$ de degré. Lorsqu'il s'agit d'un puits à pompe, on laisse couler environ deux seaux d'eau. On prend la température de celle qui vient ensuite, puis on pompe de nouveau et on recommence la détermination jusqu'à ce que l'influence des tuyaux ne se fasse plus sentir.

Pour la prise d'essai, le mieux est de se servir d'un flacon à émeri de 2 litres; après avoir bien nettoyé ce flacon, on le rince à plusieurs reprises avec l'eau à essayer, puis on l'en remplit complétement. Il faut avoir soin, en même temps, de prendre note de la situation géologique de la source, ainsi que du goût et de l'odeur de l'eau.

A défaut d'un flacon à émeri, on peut se servir d'une carafe ordinaire en verre blanc, que l'on ferme avec un bouchon de liége enveloppé de papier parchemin.

II. — *Essai microscopique.*

Dans un tube de verre de 15 millimètres de diamètre, on coupe des anneaux de 10 à 12 millimètres d'épaisseur, et on les use à l'émeri des deux côtés. Après avoir chauffé un de ces anneaux et l'avoir enduit de stéarine à l'un de ses bouts, on l'applique sur une des lames de verre du microscope également chauffé.

On obtient ainsi une cuvette de verre que l'on lave avec de l'eau à essayer et dans laquelle on introduit ensuite, au moyen d'une pipette, 1 centimètre cube d'eau. On évapore cette eau sur l'acide sulfurique et sous le récipient d'une machine pneumatique presque jusqu'à siccité. On enlève l'anneau de verre et on examine la préparation au microscope avec des grossissements de plus en plus forts (depuis cent jusqu'à huit cents fois).

Les sels se présentent avec leurs formes cristallines caractéristiques. Les organismes inférieurs sont souvent encore vivants et doués de mouvement. Si on ajoute alors une goutte d'eau, certains cristaux disparaissent. Ce sont ceux des sels facilement solubles (sel marin,

---

(1) *Jahresbericht der Schlesischen Gesellschaft für Vaterlœndische Cultur*, 1871.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. II, p. 4, 139, 383.

(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, p. 4, 750.

(4) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. X, p. 441.

(5) Prestel, *Das Regenwasser als Trinkwasser*, Ems.

(6) Voyez *Mittheilungen des hannoverschen Gewerbevereines*, 1873, *Keft* 4 et 5.

salpêtre, sel de Glauber, etc.); en ajoutant une goutte d'acide chlorhydrique étendu, on opère la dissolution des tables hexagonales et des houppes cristallines des carbonates alcalino-terreux. Cette dissolution est accompagnée d'un abondant dégagement de gaz. Les cristaux de gypse qui, le plus souvent, sont relativement gros ne disparaissent qu'au bout d'un certain temps; les végétations microscopiques et les masses organiques (bactéries), le plus souvent colorées de teintes vives variant du bleu au rouge, sont seules laissées intactes.

Lorsque l'eau est trouble, on laisse déposer pendant quelques heures et on examine directement le résidu au microscope.

III. — *Matières organiques.*

Le permanganate de potasse en solution acide se décompose, en présence des matières organiques, d'après l'équation suivante :

$$2KMnO^4 + 3H^2SO^4 = 2MnSO^4 + K^2SO^4 + 3H^2O + 5O.$$

Une solution normale de ce sel, c'est-à-dire une solution correspondant à 1 atome d'hydrogène, doit donc contenir par litre, en grammes, 0.2 molécules du sel, soit

$$\frac{158.25}{5} = 31^{gr}.65\ KMnO^4.$$

Les solutions suivantes sont nécessaires pour le dosage :

Acide sulfurique. — On mélange 200 centimètres cubes d'acide sulfurique pur avec 800 centimètres cubes d'eau.

Acide oxalique au $^1/_{50}$. — On étend d'eau, jusqu'à concurrence de 1 litre, 20 centimètres cubes d'acide oxalique normal, ou bien on dissout dans l'eau distillée $1^{gr}.26$ d'acide oxalique pur cristallisé ($H^2C^2O^4.2H^2O = 126$) et on amène à 1 litre le volume de la solution. Cette solution, ainsi que la suivante, doit être conservée à l'abri de la lumière.

Permanganate de potasse au $^1/_{50}$. — On étend 20 centimètres cubes de solution normale de permanganate d'une quantité d'eau suffisante pour amener le volume à 1 litre, ou bien on fait une solution de ce sel ($KMnO^4 = 158.25$) telle que 1 litre en contienne $0^{gr}.633$.

1 centimètre cube de cette solution correspond donc à :

0.02 équivalents du sel en milligrammes = $0^{mgr}.16$ d'oxygène = $3^{mgr}.2$ de matière organique.

Voici maintenant comment on opère :

On chauffe à l'ébullition, dans un petit ballon, 200 centimètres cubes de l'eau à essayer avec 10 centimètres cubes de la solution d'acide sulfurique et on ajoute alors assez de solution titrée de permanganate pour qu'après cinq minutes d'ébullition le mélange conserve encore sa couleur rouge. On éloigne la flamme, on verse dans le ballon 5 centimètres cubes de la liqueur d'acide oxalique, ce qui détermine la décoloration du liquide, et on titre l'excès de l'acide oxalique au moyen de la solution de caméléon. Comme 5 centimètres cubes de liqueur oxalique décomposent 5 centimètres cubes de solution de permanganate, il n'y a qu'à retrancher 5 centimètres cubes du nombre total de centimètres cubes que l'on a employés de cette dernière solution.

En calculant pour 1 litre d'eau, 1 centimètre cube de liqueur de permanganate correspond à :

0.1 équivalent en milligrammes = $0^{mgr}.8$ d'oxygène ou 16 milligrammes de matière organique.

IV. — *Ammoniaque.*

On s'assure de la présence de l'ammoniaque au moyen du réactif de Nessler. Pour préparer ce réactif, on dissout 5 grammes d'iodure de potassium dans 20 centimètres cubes d'eau chaude, et on verse dans cette liqueur une solution concentrée bouillante de sublimé corrosif jusqu'à ce que le précipité rouge d'iodure de mercure ne se redissolve plus. Après refroidissement, on filtre, on ajoute 50 centimètres cubes de solution de potasse caustique (1 : 2) et la quantité d'eau nécessaire pour porter le volume du mélange à 200 centimètres cubes. Au bout de quelque temps, il s'est formé un léger précipité; on décante et on conserve, à l'abri de la lumière, dans de petits flacons fermés avec des bouchons paraffinés.

A. — *Essai qualitatif.* — Dans un grand tube à essai, on verse 20 centimètres cubes d'eau et $0^{cc}.5$ de potasse caustique; on laisse reposer, puis on ajoute $0^{cc}.5$ de réactif Nessler. Si l'eau contient des traces d'ammoniaque, le liquide prend au bout de quelque temps une teinte orangée; en présence d'une forte proportion d'ammoniaque, il se forme un précipité de la même couleur.

B. — *Essai quantitatif.* — Dans le cas où dans l'essai précédent on obtient un précipité, il faut faire le dosage de l'ammoniaque.

Pour cela, on acidule avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique 500 centimètres cubes d'eau, on évapore presque jusqu'à siccité et on distille le résidu avec une solution alcoolique de potasse, on reçoit le liquide distillé dans 20 centimètres cubes d'acide normal au $^1/_{10}$, puis on titre l'excès d'acide avec une solution de potasse au $^1/_{10}$.

1 centimètre cube d'acide normal au $^1/_{10}$ correspond à :

0.1 équivalent en milligrammes = $1^{mgr}.7$ d'ammoniaque.

Lorsque l'on a beaucoup d'essais à faire, il est avantageux d'employer le procédé de Fleck (1).

1 équivalent en milligramme d'ammoniaque correspond à :

17	milligrammes	d'ammoniaque.....	= AzH^3.
18	—	d'ammonium.....	= AzH^4.
53.5	—	de chlorure d'ammonium.....	= AzH^4Cl.
80	—	de nitrate d'ammoniaque.....	= AzH^4AzO^3.

V. — *Acide nitreux.*

Dans un tube à essai de 20 millimètres de diamètre environ, on fait réagir 20 centimètres cubes de l'eau à essayer sur 1 centimètre cube d'empois d'amidon et $0^{cc}.5$ de solution d'iodure de potassium (1 : 200) et on laisse reposer. Si l'eau ne contient que des traces d'acide nitreux, le liquide se colore au bout de quelques minutes en bleu violet faible; lorsqu'il y en a une quantité notable, la coloration est d'un beau bleu. Il est rare de rencontrer des eaux renfermant une assez grande quantité de ce produit de décomposition des matières organiques azotées pour que le mélange se colore immédiatement en bleu et devienne opaque au bout de quelques instants.

Comme on ne peut pas encore doser avec exactitude l'acide nitreux dans l'eau et que cet acide, dans notre méthode, se trouve dosé en même temps que l'acide nitrique, il est avantageux d'adopter trois degrés pour la teneur en acide nitreux, le premier correspondant à la coloration violette et le troisième à la coloration la plus foncée.

VI. — *Acide nitrique.*

A. — *Essai qualitatif.* — On évapore à sec sur un verre de montre 1 centimètre cube de l'eau à essayer, on place ce verre sur une feuille de papier blanc et on dépose sur le résidu quelques gouttes d'une solution saturée à froid de brucine, et 5 à 10 gouttes d'acide sulfurique. Même lorsque l'eau ne contient que 1 milligramme d'acide nitrique par litre, le liquide se colore en rose faible; pour 10 milligrammes par litre et plus, comme cela se rencontre souvent avec les eaux de ville, la réaction est très-nette avec une seule goutte d'eau sans qu'il soit nécessaire d'évaporer.

B. — *Essai quantitatif.* — L'acide nitrique ou un nitrate chauffé avec de l'acide chlorhydrique et du protochlorure de fer est réduit à l'état de bioxyde d'azote qui se dégage; en même temps le fer passe à l'état de perchlorure.

$2\,HAzO^3$	+	$6\,HCl$	+	$6\,FeCl^2$	=	$3\,Fe^2Cl^6$	+	$4\,H^2O$	+	$2\,AzO$
2×63		6×36.5		6×27	=	8×325		4×18		2×30

126 parties d'acide nitrique donnent donc, lorsqu'on les chauffe avec 219 parties d'acide chlorhydrique et 762 parties de protochlorure de fer, 975 parties de protochlorure de fer et 60 parties de bioxyde d'azote. La quantité d'acide nitrique en présence peut être déduite soit

(1) *Journal für praktische Chemie*, t. V, p. 263.

de la quantité de protochlorure de fer décomposé (Pelouze), soit de la quantité du bioxyde d'azote dégagé (Schlœsing).

En présence de l'eau et d'un excès d'oxygène, ce bioxyde d'azote se transforme de nouveau en acide nitrique et en une petite quantité d'acide nitreux, quantité qui varie suivant les conditions de dilution et de température. Comme des équivalents égaux de ces deux acides saturent la même quantité d'alcali, cette production d'acide nitreux peut être négligée dans le titrage.

1 litre de bioxyde d'azote pèse $15 \times 0^{gr}.0894$, 1 centimètre cube de ce gaz pèse donc $15 \times 0^{mgr}.0894$ et correspond à $31.5 \times 0.0894 = 2^{mgr}.816$ $HAzO^3$. Comme le poids moléculaire en grammes $= 22^{l}.2$, en milligrammes il sera $= 22^{cc}.2$, et comme d'autre part l'acide nitrique est un acide monobasique, il suit que $22^{cc}.2$ de bioxyde d'azote correspondent à 1 équivalent d'acide nitrique en milligrammes. Mais la lecture du volume du gaz est toujours difficile, et l'opération est compliquée par les corrections que nécessitent les changements de température, de pression et d'humidité.

Il est, par suite, préférable de ne déterminer le volume du bioxyde d'azote que comme contrôle du titrage subséquent de l'acide nitrique régénéré.

Nous nous servons pour les essais de l'appareil suivant : il se compose d'un matras ordinaire A (Fig. 1) de 200 centimètres cubes, muni d'un bouchon de caoutchouc percé de

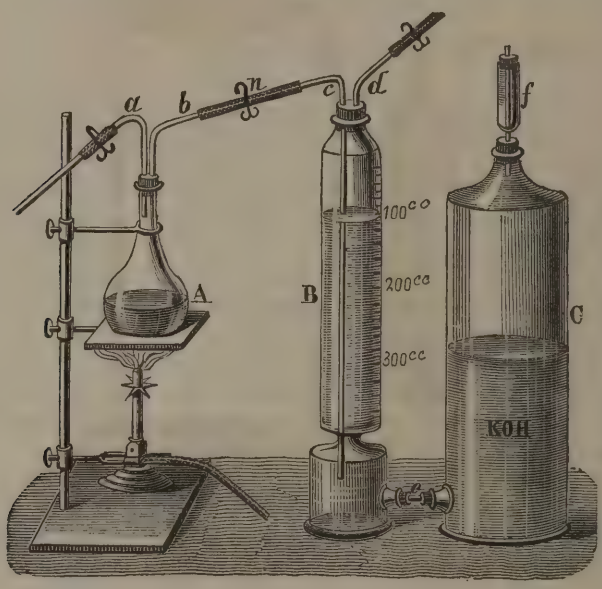


Fig. 1.

deux trous. Le tube *a* descend un peu au-dessous du bouchon au-dessus duquel il est recourbé, comme le montre la figure; il est en communication avec un bout de tube droit au moyen d'un tube de caoutchouc que peut fermer une pince de Mohr. B est une de ces éprouvettes qui servent dans les laboratoires à dessécher les gaz et que l'on a graduée de 10 en 10 centimètres cubes, de façon à pouvoir apprécier encore 1 centimètre cube; elle est en communication avec le flacon C au moyen d'un tube de verre ou de caoutchouc et de deux bouchons imbibés de paraffine, de sorte qu'une solution de potasse caustique (1 : 10) puisse passer librement d'un vase dans l'autre. Le tube *d* est coupé au ras de la partie inférieure du bouchon, *f* est rempli de coton pour empêcher l'introduction de la poussière dans le flacon C.

On enlève le caoutchouc de *b*, on ferme la pince de ce caoutchouc et, en aspirant avec précaution en *d* (le mieux est de se servir d'un aspirateur), on fait passer de C en B assez de solution alcaline pour remplir presque complétement cette éprouvette. On ferme alors *d* et

on introduit par C de l'hydrogène pur (environ 120 centimètres cubes); puis on ferme en *n*, et on aspire de nouveau en *d*.

On répète l'opération plusieurs fois de manière à chasser complétement l'air de l'éprouvette. Pour empêcher toute entrée de l'air dès que les pinces sont fermées, on remplit d'eau au moyen de la pissette les extrémités ouvertes des caoutchoucs *d* et *n*. L'appareil est alors prêt à fonctionner.

Comme dans ces déterminations on a souvent besoin de petites quantités d'hydrogène pur, nous avons adopté pour la préparation de ce gaz l'appareil représenté figure 2. L'éprouvette

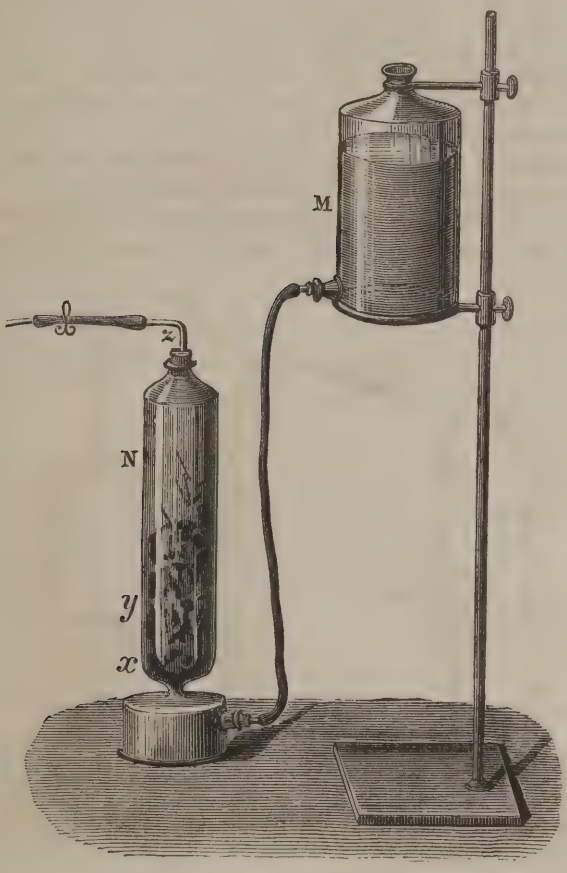


Fig. 2.

à dessécher les gaz N contient en *x* une couche de fragments de pierre-ponce ou de morceaux de verre et au-dessus en *y* un certain nombre de bâtons de zinc pur. Le flacon M est rempli d'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu et il est en communication avec N au moyen d'un tube de caoutchouc. Si l'on ouvre la pince du tube *z* et que l'on élève M, l'acide monte en N jusque sur le zinc et l'hydrogène se dégage; mais lorsque l'on ferme *z*, N se remplit d'hydrogène et l'acide est refoulé en M. Le dégagement recommence dès que *z* est ouvert de nouveau.

Pour opérer le dosage de l'acide nitrique, à 500 centimètres cubes de l'eau à essayer, on ajoute quelques gouttes de solution de soude; on évapore jusqu'au volume de 20 - 40 centimètres cubes; on filtre et on lave le filtre et la capsule avec un peu d'eau chaude. La liqueur filtrée contient tout l'acide nitrique, on l'introduit dans la fiole A et on fait bouillir pendant quelques minutes en laissant ouverts les tubes *a* et *b*. Lorsque la totalité de l'eau a été chassée

de l'appareil par la vapeur d'eau, on met *b* en communication avec le caoutchouc *n* (sans cependant interrompre l'ébullition). Dès que le liquide de A se trouve réduit à un très-faible volume, on plonge dans un vase renfermant une solution concentrée de protochlorure de fer l'extrémité ouverte de *a* ; on éteint le bec de gaz et, en ouvrant avec précaution la pince de Mohr, on introduit dans la fiole 10 à 15 centimètres cubes de cette solution ; puis, en ayant soin de ne pas laisser entrer d'air, on y fait pénétrer la même quantité d'acide chlorhydrique pur. On chauffe alors A et, dès que le dégagement de gaz commence, on ouvre la pince entre *b* et *c*. Le bioxyde d'azote se débarrasse de toute trace d'acide en passant au travers de la lessive de potasse et se rassemble en B ; un volume correspondant de liqueur potassique passe en C. Quand tout dégagement de gaz a cessé, on ferme de nouveau la pince en *n*, on interrompt la communication avec *b* et on remplit d'eau l'extrémité libre du caoutchouc.

Après avoir lavé la fiole A, on peut y faire bouillir une nouvelle quantité de ce mélange.

L'ouverture de la pince *n* demande quelques précautions ; si on l'ouvre trop tôt, la liqueur alcaline est aspirée en A, mais si l'on attend trop longtemps la pression de la vapeur fait sauter le bouchon de la fiole. Dans les deux cas, l'expérience est manquée. Pour parer à cet inconvénient, aussitôt que le chlorure de fer et l'acide chlorhydrique ont été introduits dans la fiole, on maintient sous cette fiole une très-petite flamme, puis on presse le caoutchouc en *n* entre le pouce et l'index et on enlève la pince. Comme le matras A est vide d'air, la pression extérieure tient aplatis les caoutchoucs *a* et *b* ; ils ne reprennent leur forme naturelle que lorsque les gaz dégagés du liquide ont une tension égale à la pression atmosphérique. En desserrant un peu les doigts, on produit une oscillation du liquide de B, qui indique quand le moment est venu de laisser le caoutchouc *n* complétement ouvert. En observant cette mesure de précaution, nous n'avons jamais eu d'accident, et cela sur plus de cent dosages que nous avons effectués,

Pendant ce temps, on a porté à l'ébullition environ 50 centimètres cubes d'eau dans un matras de 300-400 centimètres cubes muni d'un bouchon de caoutchouc portant un tube courbé à angle droit. Lorsque l'air en a été complétement chassé par la vapeur, on éloigne la flamme et on met le tube de verre avec le caoutchouc *d*. Si on ouvre alors avec précaution la pince qui ferme ce caoutchouc, le bioxyde d'azote se trouve aspiré dans la fiole. Pour qu'il n'en reste pas dans l'éprouvette, on y introduit, par l'autre tube, 15 à 20 centimètres cubes d'hydrogène pur, et, après avoir fermé la pince *n*, on aspire cet hydrogène dans la fiole. On répète deux ou trois fois cette opération, puis on ferme les pinces et on met le matras en communication avec un gazomètre rempli d'oxygène : il se forme des vapeurs rouges et le bioxyde d'azote est transformé en acide azotique.

Au bout de quelque temps, on colore avec un peu de tournesol cet acide nitrique étendu et on titre avec de l'alcali au $^1/_{10}$ ($4^{gr}.6$ KOH par litre), en se servant d'une burette divisée en $^1/_{10}$ de centimètre cube. Chaque centimètre cube d'alcali correspond à 0.1 équivalent en milligrammes, soit $5^{mgr}.4$ d'Az^2O^5 ou $6^{mgr}.3$ $HAzO^3$, ce qui fait pour 1 litre d'eau à analyser 0.2 équivalents. Comme $2^{cc}.22$ de bioxyde d'azote transformés en acide nitrique et acide nitreux saturent 1 centimètre cube de potasse au $^1/_{10}$, la lecture du volume du gaz donne déjà une indication de la quantité de liqueur alcaline qu'il faudra employer pour le titrage.

Abstraction faite de l'évaporation de l'eau, on arrive facilement, par ce procédé, à faire en une heure trois dosages d'acide nitrique.

1 équivalent en milligrammes d'acide nitrique correspond à :

54	milligrammes	d'anhydride azotique.....	= Az^2O^5.
63	—	d'acide azotique.....	= $HAzO^3$.
101	—	de salpêtre.....	= $KAzO^3$.
82	—	d'azote de chaux.....	= $Ca(AzO^3)^2$.

VII. — *Chlore.*

On acidule avec de l'acide azotique 250 centimètres cubes de l'eau à analyser et on y verse du nitrate d'argent jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. On recueille le précipité sur un filtre, on dessèche, on calcine et on pèse.

HCl	+	$AgAzO^3$	=	$AgCl$	+	$HAzO^3$
36.5	+	170	=	143.5	+	63

143.5 de chlorure d'argent correspondent donc à :

1 équivalent = 36.5 d'acide chlorhydrique ou 35.5 de chlore.

Lorsque l'on fait une série de dosages, il est beaucoup plus simple de se servir d'une solution titrée de nitrate d'argent au $^1/_{10}$ (17 grammes $AgAzO^3$ par litre), en prenant, pour indiquer la fin de l'opération, du chromate de potasse.

A 100 centimètres cubes de l'eau à essayer (lorsqu'il y a très-peu de chlore, on opère sur 200 centimètres cubes que l'on évapore de moitié), on ajoute quelques gouttes de chromate de potasse et on verse dans la liqueur, avec une burette à robinet, la solution titrée d'argent, en ayant soin d'agiter constamment avec une baguette de verre. Jusqu'à ce que le liquide et le précipité prennent la coloration caractéristique du chromate d'argent, 1 centimètre cube de la solution d'argent correspond à $3^{mgr}.55$ de chlore.

1 équivalent en milligrammes de chlore correspond à :

$35^{mgr}.5$ de chlore.
$36^{mgr}.5$ d'acide chlorhydrique..... = HCl.
$58^{mgr}.5$ de chlorure de sodium..... = $NaCl$.
$47^{mgr}.5$ de chlorure de magnésium..... = $MgCl^2$.

VIII. — *Acide sulfurique.*

On acidule par l'acide chlorhydrique 200 centimètres cubes de l'eau à essayer, on porte à l'ébullition et on ajoute une solution de chlorure de baryum jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Il faut éviter d'employer un excès de précipitant. On laisse déposer, on filtre, on lave et on pèse.

H^2SO^4	+	$BaCl^2$	=	$BaSO^4$	+	$2HCl$
98	+	208	=	233	+	73

1 molécule ou 233 parties de sulfate de baryte correspondent donc à :

1 molécule = 2 équivalents = 98 parties d'acide sulfurique.

1 équivalent en milligrammes d'acide sulfurique correspond à :

40 milligrammes d'anhydride sulfurique..... = SO^3.
49 — d'acide sulfurique..... = H^2SO^4.
71 — de sulfate de soude..... = Na^2SO^4.
162 — de sel de Glauber..... = $Na^2SO^4 + 10H^2O$.

IX. — *Dureté.*

1° *Dureté temporaire.* — A 250 centimètres cubes de l'eau à essayer, contenus dans un verre de Bohême, on ajoute un peu de teinture de cochenille (1 gramme de cochenille traité par 100 centimètres cubes d'alcool faible) de manière à colorer nettement le liquide en violet, on chauffe et on ajoute de l'acide normal au $^1/_{10}$ jusqu'a ce qu'en observant par transparence on ne puisse plus distinguer aucune trace de violet et que cette couleur ne reparaisse plus, en laissant reposer cinq minutes.

1 centimètre cube correspond à :

0.1 équivalent en milligrammes = 5 milligrammes de carbonate de chaux ($CaCO^3$)
ou $4^{mgr}.2$ de carbonate de magnésie ($MgCO^3$).

2° *Chaux.* — On verse alors dans le liquide un excès d'ammoniaque et d'oxalate d'ammoniaque, on recueille, filtre et calcine le précipité que l'on pèse comme $CaCO^3$.

50 milligrammes = 28 milligrammes de chaux (CaO).

Il est plus expéditif de faire le dosage volumétriquement. On fait tomber le précipité encore humide dans un petit verre de Bohême, on lave le filtre avec un peu d'acide sulfurique étendu, on chauffe la solution obtenue et on y verse jusqu'à coloration rose une solution de permanganate de potasse au $^1/_{10}$ ($3^{gr}.165$ $KMnO^4$ par litre).

1 centimètre cube de cette liqueur correspond à :

0.1 équivalent d'acide oxalique

et aussi à :

0.1 équivalent de chaux = $2^{mgr}.8$ CaO.

1 équivalent de chaux en milligrammes correspond à :

20	milligrammes	de calcium.	
28	—	de chaux.....	= CaO.
50	—	de carbonate de chaux.....	= $CaCO^3$.
68	—	de sulfate de chaux.....	= $CaSO^4$.
86	—	de gypse.....	= $CaSO^4 + 2H^2O$.

3° *Magnésie.* — A la liqueur filtrée de l'oxalate de chaux, on ajoute du sel ammoniac et du sel de phosphore, on recueille le précipité, on le lave à l'eau ammoniacale, on le calcine et on le pèse comme pyrophosphate ($Mg^2P^2O^7$).

223 milligrammes $Mg^2P^2O^7$ correspondent à :

80 milligrammes MgO.

Pour faire le dosage volumétrique, on dissout le précipité dans l'acide acétique et on verse dans la liqueur une solution d'urane au $^1/_{10}$ ($9^{gr}.52$ U^2O^3 par litre) jusqu'à ce qu'une goutte du liquide donne, avec une goutte de prussiate jaune, une légère coloration rouge-brun.

1 centimètre cube de la liqueur d'urane correspond à :

$3^{mgr}.27$ H^3PO^4 et $0^{mgr}.8$ de magnésium.

1 équivalent en milligrammes de magnésie correspond à :

12	milligrammes	de magnésium.	
20	—	de magnésie.....	= MgO.
42	—	de carbonate de magnésie.....	= $MgCO^3$.
47.5	—	de chlorure de magnésium.....	= $MgCl^2$.

En Allemagne, 1 degré de pureté = 1 partie de chaux totale (CaO et la quantité équivalente de MgO) pour 100,000 parties d'eau (10 milligrammes par litre); en France, 1 degré = 1 partie de carbonate de chaux ($CaCO^3$) pour 100,000 parties d'eau; en Angleterre, 1 degré = 1 grain $CaCO^3$ pour 1 gallon d'eau. D'après cela :

	Degrés allemands.	Degrés anglais.	Degrés français.
1 degré de dureté allemand.....	1 degré	1°.25	1°.79
1 — anglais.....	0°.8	1 degré	1°.43
1 — français.....	0°.56	0°.7	1 degré

Il suit de là que la somme des équivalents en milligrammes de chaux et magnésie contenus dans 1 litre d'eau, multipliée par 2.8, donne le nombre de degrés allemands de dureté. On obtient la dureté permanente en retranchant la dureté temporaire de la dureté totale; elle indique combien de terres alcalines ne peuvent être précipitées par l'ébullition.

X. — *Calcul des analyses.*

Dans l'interprétation des résultats numériques, le plus souvent on calcule tout l'acide sulfurique comme gypse, le reste du calcium et le magnésium comme carbonate et bicarbonate, le chlore comme sel marin, etc. Cette manière de faire est inexacte pour les eaux des villes, parce qu'elles contiennent le calcium et le magnésium principalement à l'état de bicarbonates et l'acide sulfurique à l'état de sel alcalin (provenant de l'urine). M. Helm (1) a trouvé dans l'eau de Prague des sulfates de soude et de potasse, mais pas de gypse; le calcium et le magnésium s'y trouvaient à l'état de carbonates.

Nous ne comprenons pas cette assertion (2) que les sources de Fischborn, près Francfort, contiennent, dans 100,000 parties d'eau, 0.24 d'acide sulfurique à l'état de gypse et 0.59 de soude à l'état de chlorure de sodium et de carbonate. Cette eau contiendrait donc en même temps du gypse et du carbonate de soude.

Quelquefois on indique séparément les oxydes et les acides; ce procédé présente l'incon-

(1) *Schriften der naturforschenden Gesellschaft in Dantzig*, 1871.

(2) *Journal für Gasbelenchtung*, t. XV, p. 288.

vénient qu'il faut retrancher des oxydes la quantité d'oxygène correspondant au chlore. Aussi a-t-on proposé d'indiquer, dans le tableau des résultats, seulement les métaux et les radicaux des acides.

Il nous semble bien préférable d'écrire les résultats en équivalents (équivalents en milligrammes par litre = grammes par mètre cube = 0.001 de liqueur normale). On facilite ainsi non-seulement le calcul des analyses, mais encore on voit mieux l'ensemble des combinaisons.

Il est bon de noter cette remarque de Stolba que les matières organiques des eaux de source et de rivière sont de nature acide, de sorte qu'elles saturent une partie des bases. Sans doute, certains produits organiques azotés peuvent aussi être de nature basique.

DE LA PURIFICATION DE L'EAU

ET DE L'ACTION DE L'ÉPONGE DE FER SUR L'EAU IMPURE.

Par le docteur Gustave Bischof,
Professeur de chimie industrielle à l'Université de Glasgow.

(Lu devant la Société philosophique de Glasgow, le 22 janvier 1873.)

Traduit de l'allemand pour le *Moniteur scientifique* par M. Ch. Baumfeld.

Les faits et les expériences que je vais exposer sont relatifs seulement à l'eau destinée aux usages domestiques, et non à la purification et à l'utilisation des eaux de cloaques et de canalisation.

Peut-être aurais-je besoin de m'excuser d'avoir choisi ce sujet qui, pour les habitants de Glasgow, n'a pas un intérêt direct, car nous sommes assez heureux d'avoir à notre disposition une eau qui n'a pas besoin d'être purifiée. Mais cette question est d'une haute importance pour nos semblables de la grande majorité des villes qui ne possèdent pas de Loch-Katrine, et qui tirent leur eau de sources dont la pureté est au moins douteuse.

On sait qu'en 1852 il a été émis une loi tendant à obtenir une filtration plus efficace des eaux distribuées dans les villes par les conduites d'eau. Mais cette loi n'a pas empêché une des Compagnies londoniennes, comme l'a avoué son propre ingénieur dans une enquête du gouvernement, de servir à la ville environ 1 million de gallons d'eau de marée puisée dans la Tamise, à Battersea. Cette loi n'a pas empêché davantage, comme nous l'apprend un rapport du docteur Frankland, daté du 24 avril 1871, que, dans un des réservoirs appartenant à ces Compagnies, il s'est amassé un dépôt bourbeux de plus de 2 pieds de hauteur, dont les parties les plus épaisses contenaient, après leur dessiccation, 13.72 pour 100 de matière organique azotée à l'état de putréfaction. Il y a quelques mois, des cas de fièvre typhoïde surgirent depuis Londres jusqu'à Leamington; ils eurent tous une issue mortelle.

L'eau de cette dernière ville fut analysée, sur l'invitation de l'autorité locale, par le docteur Letheby; elle contenait une quantité considérable de matières organiques. Dans son rapport, le chimiste précité estime que cet excès de matières organiques pouvait provenir des inondations dont parfois la localité a à souffrir.

Ces cas de maladie, qui pourraient facilement se mutiplier encore davantage, me serviront, je l'espère, d'excuse de traiter cette question devant la Société.

Les impuretés de l'eau, qui doivent tout particulièrement fixer l'attention du chimiste, sont de trois sortes : des matières en suspension dans le liquide, et s'y trouvant, par suite, à l'état de division mécanique; des matières organiques fermentescibles en dissolution; et, enfin, certaines matières minérales.

La purification de l'eau peut être exécutée, soit par le soin de l'administration des eaux,

soit aussi par les consommateurs eux-mêmes, au moyen de petits filtres proportionnés à leurs besoins personnels.

Actuellement, le sable est le seul moyen pour filtrer l'eau qui soit employé sur une grande échelle. Mais, quelque soin qu'on y mette, on ne peut, à l'aide du sable, débarrasser l'eau que des matières qu'elle tient en suspension. L'eau ainsi filtrée est toujours trouble à un degré plus ou moins prononcé, ce qui permet suffisamment de juger du peu d'efficacité du procédé.

Quant aux corps étrangers qui existent dans l'eau à l'état de solution véritable, il est, dans la pratique en grand, absolument impossible de s'en rendre maître. Je dis dans la pratique, car il est possible de rendre l'eau chimiquement pure, même au moyen du sable; mais, pour cela, il faudrait, d'après les recherches de Francland, un lit de sable tellement épais, et la filtration exigerait un temps si long, que dans la pratique ce procédé est impossible.

Pendant une visite que j'ai faite dernièrement à l'ingénieur des eaux de la ville de Londres, il m'est venu dans l'idée que le sable, qu'après l'avoir lavé, on fait resservir à la filtration, était peut-être une des causes de ce que l'eau devient visiblement plus mauvaise à mesure qu'elle est filtrée par ce moyen.

La disposition de ces filtres de sable est bien connue.

Sur le fond d'un bassin sont étendues des couches de cailloux dont la grosseur va en diminuant de bas en haut, jusqu'à atteindre celle du gros sable tranchant qui forme la couche superficielle.

Lorsque l'eau traverse ce filtre, toutes les matières qu'elle tient en suspension sont retenues par le sable; elles finissent ainsi par le boucher. On enlève alors ce dernier jusqu'à la profondeur de 1/2 pouce environ et on le lave dans l'eau, dans un réservoir spécial. De celui-ci, un courant d'eau ascendant, produit au moyen d'une pression, chasse le sable dans un crible posé obliquement, d'où il tombe dans une rigole également oblique, par laquelle l'eau du crible qui y tombe en même temps s'écoule; les parties les plus grossières du sable sont rejetées continuellement sur la surface oblique de la rigole, au moyen d'une pelle, et le sable le plus fin ainsi que les particules boueuses sont entraînés. Le sable recueilli de cette manière est de nouveau employé pour la filtration.

N'ayant pu savoir si la pureté du sable ainsi nettoyé avait été examinée chimiquement, je pris un échantillon de sable lavé qui, d'après ce qu'on m'assurait, avait déjà servi vingt fois; j'en pris aussi un autre d'un sable de la même qualité, mais qui n'avait pas encore servi. Le résultat de ma recherche fut satisfaisant, en ce sens qu'il me montra que de ce côté aucun danger n'est à craindre.

Les deux échantillons, desséchés à 100 degrés, furent chauffés au rouge. Le sable frais qui n'avait pas encore servi perdit 1 pour 100 de son poids.

L'autre en perdit même encore moins, 0.9 pour 100 seulement. Le premier sable dégageait pendant la calcination une odeur d'acide sulfureux, mais ne noircissait pas; le second n'avait pas cette odeur, mais il devint noir. Après l'opération précédente, 50 grammes de chacun des échantillons furent mélangés avec 1/2 litre d'eau du Loch-Katrine et y furent abandonnés pendant vingt-quatre heures, pendant lesquelles on agita souvent. 100 parties de l'extrait du sable frais, filtrées à travers du papier, donnèrent 0.41 d'ammoniaque libre et 0.48 d'ammoniaque albuminoïde (ammoniaque sous forme de matières albuminoïdes). L'autre échantillon donna 0.31 de la première et 0.36 de la seconde.

Malgré ces résultats, il est douteux, d'après les faits mentionnés plus haut, que l'on puisse se contenter de la filtration de l'eau par le sable, dans le cas, du moins, où la source de cette eau est tant soit peu suspecte.

Si nous considérons que la consommation d'eau de la seule ville de Londres est d'environ 110 millions de gallons dans vingt-quatre heures, on ne conçoit pas facilement comment il serait possible de trouver un procédé pratique, à la fois efficace et économique, pour purifier des masses d'eau aussi énormes. Si l'on tient compte, en outre, des difficultés inhérentes à toute épuration chimique sur une grande échelle, on trouvera qu'il n'est pas bon que les eaux des cloaques ou d'autre provenance impure analogue soient purifiées en commun avec l'eau qui doit servir à boire; car une purification chimique de toute la masse d'eau finira

toujours, par le fait des administrations, par devenir incomplète. Entre les mains des particuliers, au contraire, et pour des quantités d'eau nécessaires à leur usage, plusieurs moyens peuvent être employés avec succès, qui, en grand, seraient tout à fait impraticables.

Pour la purification chimique de grandes masses d'eau, pouvant être entreprise par les administrations, on n'a proposé que peu de méthodes. Les principales, parmi celles qu'on a conseillées, sont celles du docteur Clark, à Aberdeen, pour rendre l'eau douce (*softening process*) et celle de Spencer, au moyen d'aimants de fer artificiels (*magnetic carbid process*). Le premier a trouvé un préconisateur dans le docteur Francland. D'après sa déclaration dans les procès-verbaux raisonnés recueillis par le *Select Committee of Metropolis Water* de Londres (Bill n° 2 du 28 janvier 1871), le procédé Clark consiste à mélanger l'eau, au moment où elle entre dans le réservoir, d'une quantité déterminée de lait de chaux, et à l'abandonner dans cet état à elle-même pendant douze à vingt-quatre heures; s'il s'agit d'eau de rivière, on filtre ensuite au moyen d'un filtre ordinaire, c'est-à-dire tel qu'on l'a décrit plus haut.

Par ce procédé, on arrive à réduire la crudité de l'eau au quart de son degré primitif; la quantité des matières organiques se réduit à moins du neuvième, et l'ensemble des impuretés, ou, comme on dit vulgairement, du « résidu » solide, à beaucoup moins de la moitié de son volume primitif.

Cette action purifiante, dans le procédé Clark, M. Frankland l'attribue à une attraction de surface. D'après ce chimiste, le carbonate de chaux, précipité à l'état très-divisé, adhère intimement à la matière organique et se dépose, en quelque sorte, avec elle, à l'état d'une laque.

Le carbonate de chaux, précipité de l'eau de Tamise, est d'un brun café ou d'une couleur analogue qu'il tient des impuretés organiques que cette eau renferme et qui se déposent dans son sein.

Comme la différence de l'ammoniaque albuminoïde obtenue avant et après la purification devait indiquer avec exactitude dans quelle proportion l'ensemble des matières organiques est diminué par le procédé Clark, j'ai traité rapidement par cette méthode un échantillon de l'eau de la Southwork et Vauxhall Water Company, jusqu'à ce que le papier de curcuma y donnât une très-faible réaction alcaline. Les conditions dans lesquelles a été faite mon expérience étaient plus favorables qu'elles ne sauraient l'être dans la pratique. D'après mes résultats, cette eau contenait dans 100 parties :

	Avant l'opération.	Après l'opération.
Ammoniaque albuminoïde.....	0.0307	0.0229

Il résulte de ces nombres que la quantité de matière organique était diminuée d'environ 25 pour 100.

Le procédé Clark a été essayé par diverses Compagnies d'eau sur une petite échelle et à titre d'essai. Les seuls endroits où il soit ou du moins où il ait été réellement introduit en usage, c'étaient, autant que je sache, en 1871, Tring et Caterham, deux petites localités.

En considérant les résultats ci-dessus, on s'explique difficilement pourquoi ce procédé, qui cependant offre visiblement de grands avantages, n'a pas été universellement reconnu et adopté. S'il m'était permis d'émettre un avis à cet égard, je dirais que l'exécution en grand de ce procédé rencontre un grand obstacle dans la difficulté de conserver pendant vingt-quatre heures de plus un volume d'eau aussi immense, difficulté qui, à Londres, où les machines sont établies au centre de la ville, serait insurmontable. Si l'on voulait donner peu de profondeur aux réservoirs destinés au traitement de l'eau par la chaux, ils exigeraient une superficie énorme; si, au contraire, on voulait les faire trop profonds, il faudrait plus de temps pour laisser se déposer la boue calcaire. Il ne faut pas non plus que ce dépôt s'opère d'une manière incomplète; car, dans ce cas, le carbonate de chaux très-divisé qui se dépose dans la partie supérieure du filtre décrit plus haut, peut augmenter notablement le travail de l'appareil.

Je trouve quelques renseignements sur ce point dans le rapport sur une enquête dirigée par la Commission de jurisprudence du Conseil intime. M. Lasper, secrétaire de la Southport water works Company, entendu sur ce sujet, a déclaré qu'après six mois d'application du

procédé Clark, les tuyaux des conduites d'eau de ladite Compagnie ont été bouchés et mis hors de service, et que l'entreprise avait complétement échoué.

Il est à peine besoin d'ajouter que, pour l'eau douce qui contiendrait des matières organiques, le procédé Clark ne pourrait servir dans aucun cas.

Le procédé de purification au moyen de l'oxyde de fer carburé (*magnetic carbid*) a été inventé par M. Thomas Spencer. D'après ce dernier, lorsqu'on chauffe au rouge, pendant vingt-quatre heures, un mélange intime d'hématite (surtout celle de Cumberland) avec une quantité déterminée de carbone, il se produit nn oxyde de fer magnétique qui possède une *grande porosité*. Ce produit est employé pour la filtration de l'eau et mélangé, à cet effet, avec du gros sable. Ce mélange est recouvert d'une couche de sable plus fin d'environ 3 pouces d'épaisseur, destinée à retenir les impuretés qui seraient mécaniquement suspendues dans l'eau. D'après l'assertion de Spencer, confirmée par de nombreux témoignages, une couche de 6 à 12 pouces d'épaisseur de la substance magnétique suffit pour purifier l'eau de toutes les matières organiques à l'état de putréfaction; si, au contraire, ces matières organiques sont fraîchement dissoutes (c'est-à-dire non encore décomposées), la filtration doit être beaucoup plus longue. Les produits de décomposition sont, dans ce cas, d'après Spencer, ou des azotates ou des azotates et de l'acide carbonique.

On attribue à ce procédé un grand nombre d'avantages, parmi lesquels le plus important serait d'avoir un pouvoir épurant inépuisable. Cela a été certifié à plusieurs reprises, après douze années d'usage, par des témoins comme le secrétaire de la Southport water works Company et l'inspecteur des Weakfield water works. Mais j'ai cherché en vain des résultats d'analyse à l'appui de cette affirmation.

Dans le premier des deux établissements qu'on vient de nommer, l'eau provenant d'un puits creusé près Southport contenait, outre d'autres impuretés, une quantité considérable de fer en dissolution ; elle en fut également complétement purgée par le sexquioxyde de fer.

A Weakfield, l'eau nécessaire est tirée du Calder, rivière qui, depuis environ 1860, est souillée par les cloaques d'une localité de plus de 70,000 habitants et par les résidus de plusieurs usines. D'après ce qu'affirme le directeur des eaux de cet endroit, cette eau est devenue parfaitement pure depuis l'introduction, en 1864, du procédé Spencer, et se maintient toujours dans cet état. Ici également je n'ai pu obtenir de données analytiques.

J'ai exécuté moi-même un petit nombre d'essais avec le filtre de sesquioxyde de fer. Je me suis préparé cette matière en mélangeant de l'hématite avec du charbon de bois, et en chauffant dans un grand creuset, jusqu'à l'apparition des premiers indices de la réduction de l'oxyde en fer métallique. L'épuration de l'eau obtenue par ce produit ne fut pas très-considérable; par contre, des expériences diverses faites avec un des filtres Spencer, sur lesquels je reviendrai, donnèrent des résultats meilleurs. Cela tient probablement à la méthode particulière suivie par l'inventeur dans la préparation de son carbure magnétique.

Les filtres destinés à servir dans les ménages doivent être constitués de telle sorte qu'ils n'exigent de la part des consommateurs que très-peu d'attention. La matière du filtre ne doit pas avoir besoin d'être souvent renouvelée et doit être, ainsi que l'appareil lui-même, d'un prix accessible. Les filtres de cette sorte ont été offerts au public en nombre et variété beaucoup plus grands que les méthodes de filtration sur une grande échelle.

Si nous laissons de côté tous les filtres domestiques qui ne réalisent qu'une épuration mécanique de l'eau au moyen d'éponges et engins semblables, nous trouvons que dans la plupart des sortes de filtres le moyen filtrant est le noir animal (charbon d'os).

Avec un tel filtre, qui fournissait à peine 1 gallon d'eau par jour, j'ai expérimenté pendant treize mois. L'eau à la purification de laquelle je l'ai employée était assurément plus pure qu'aucune eau de Londres. Dans le commencement, la purification était des plus satisfaisantes, mais elle devint bientôt très-imparfaite, et, au bout de trois mois, l'eau était trois fois moins pure après la filtration qu'avant.

Avec des filtres en charbon moulé, j'ai obtenu des résultats encore plus mauvais; car, dès le commencement, l'eau n'était purifiée que mécaniquement. C'est d'ailleurs ce qu'on pouvait facilement prévoir en sachant que le pouvoir purifiant du charbon d'os, qui constitue le seul

agent de ces filtres, dépend, en grande partie, de la structure de cette substance, et en se rappelant par quel procédé elle est appropriée aux filtres.

Le procédé du professeur Clarck, dans sa forme primitive, et tel que l'auteur l'a décrit en 1841, n'était pas exécutable pour les filtres domestiques, car il exigeait l'emploi de burettes, de liquides d'essai, de papier réactif, etc. En 1864, Danchell a fait connaître une disposition par laquelle une quantité constante d'eau de chaux, destinée à purifier l'eau, était amenée dans le filtre d'une manière presque complétement automatique. Ce moyen pourrait être facilement employé pour les filtres construits d'après la méthode Clark.

Par ce système, une portion déterminée de l'eau versée dans le filtre est conduite à travers un réservoir de chaux sursaturée. La solution de chaux vive qui en résulte est ensuite réunie de nouveau au reste de l'eau du filtre. De cette manière, le carbonate de chaux en dissolution dans l'eau est précipité et retenu par un corps qui opère la filtration mécanique. Le volume d'eau qui traverse le réservoir de chaux vive peut être réglé à volonté.

En 1867, les filtres mis en vente par la plupart des propriétaires de brevets furent soumis, de la part de la rédaction du *Lancet*, à un examen approfondi sous le rapport de la pureté de l'eau qu'ils permettent d'obtenir. Ces filtres étaient les suivants :

Le *filtre à siphon* de la London water purifying Company (invention Danchell), dont l'agent filtrant est le noir animal; le *filtre au charbon silicaté* (*silicated carbon filter*), d'Atkins et fils ; le *filtre au charbon moulé*, de Dahlke, et le *filtre au sesquioxyde de fer carburé*, de Spencer.

La recherche a été exécutée de la manière suivante :

Un volume déterminé d'eau fournie par une des Compagnies de Londres fut filtré par chacun des filtres énumérés. 1 litre de chaque eau filtrée fut recueilli et évaporé à siccité dans une coupe de platine. Vers la fin de l'opération, on ajouta un peu de carbonate de soude pour décomposer le chlorure de magnésium qui pourrait exister dans la substance.

Le résidu sec fut chauffé entre 120 et 130 degrés et pesé avec les précautions ordinaires dans ce cas. Après cela, il fut incinéré et pesé de nouveau. On obtint les nombres suivants :

	Résidu solide de 100 parties d'eau, chauffé à 120-130 degrés.	Perte de calcination.
	—	—
Eau non filtrée	29.10	1.80
Eau filtrée par la citerne de Danchell	14.90	0.45
Eau filtrée par le filtre au charbon moulé	31.27	1.10
Eau filtrée par le charbon silicaté	27.65	0.90
Eau filtrée par le sesquioxyde de fer	28.45	0.05

Ces nombres s'accordaient avec l'odeur des échantillons pendant l'évaporation et leur manière de se comporter pendant le chauffage; l'eau filtrée par le charbon silicaté était la seule pour laquelle cet accord n'existât pas.

Les échantillons furent en outre essayés avec du permanganate de potasse. Abstraction faite des nombres ci-dessus, les résultats montrèrent que l'eau traitée par un filtre Danchell, étant encore à l'état neuf, était celle qui exigeait le moins d'oxygène pour oxyder les matières organiques qu'elle contenait. Mais, lorsque ce filtre avait servi pendant quelque temps, son efficacité se montrait moins grande. Vint ensuite l'eau du filtre au sesquioxyde de fer et celle du filtre au charbon silicaté. La dernière avait besoin de deux fois plus d'oxygène que la première. Le filtre au charbon moulé donna dans un essai des nombres un pen meilleurs que l'eau non filtrée; dans un autre, il fournit les mêmes nombres que cette dernière.

Le bill du Select Comittees metropolis water (n° 2), 1871, contenait la décision du Comité « de ne pas poursuivre plus loin cette recherche sur les avantages comparés des divers procédés pour filtrer l'eau. »

Je n'ai pas eu connaissance d'autres documents de ce genre.

Je vais faire connaître maintenant quelques résultats comparatifs obtenus par moi-même avec des filtres d'une construction particulière ; je dirai cependant qu'il serait du plus grand avantage, pour les grands établissements d'eau, que des hommes impartiaux et d'une compétence suffisante fussent chargés d'examiner les filtres que je recommande. Je suis d'avis que notre Société rendrait un grand service au public, si elle voulait, à cet effet, nommer

une commission pour étudier le pouvoir épurant de ces filtres et en rendre compte dans un rapport qui serait publié.

J'aurais pu multiplier davantage les remarques que je viens d'exposer sur les appareils et moyens de filtration en général, je me borne cependant pour aujourd'hui à présenter à la Société quelques expériences faites récemment par moi, sur l'action du fer métallique sur l'eau impure.

La propriété que possède le fer de purifier l'eau est connue depuis longtemps. On avait remarqué que, lorsque des navires s'étaient vus forcés de prendre de l'eau pourrie, celle-ci s'était beaucoup améliorée lorsqu'elle était conservée pendant un temps suffisant dans des réservoirs de fer. Par suite du cahot du navire, le contact de l'eau avec lesparois de fer du vase se renouvelle sans cesse, ce qui accélère beaucoup l'action du métal, qui est très-lente sur le continent où les réservoirs sont en repos. Le docteur Medlock a proposé, le premier, en 1857, d'employer le fer pour purifier l'eau; il recommandait de suspendre dans les réservoirs, au moyen de barres de fer transversales, des fils de fer d'environ $^1/_{16}$ de pouce d'épaisseur assemblés en faisceaux ou contournés en spirale, et dont le poids soit dans la proportion de 1 livre par 100 gallons d'eau, et de laisser l'eau à purifier pendant vingt-quatre à quarante-huit heures en contact avec ces fils. Si nous maintenons ces nombres, un simple calcul nous montrera que, pour le service des eaux de la ville de Londres, il faudrait environ 1,000 tonnes de ce fil de fer.

Cette énorme quantité de fil de fer devrait être fabriquée exprès pour cet usage et renouvelée souvent à cause de l'usure inévitable, avec une si faible épaisseur. De plus, le contact qu'offre à l'eau cette grande quantité de métal est encore insuffisant pour le but qu'on poursuit; car, ayant fait une expérience avec une quantité de fil de fer double de celle prescrite par Medlock, et l'ayant mise en contact avec l'eau pendant quarante-huit heures, j'ai trouvé que l'effet en était très-faible. Si l'on voulait employer ce moyen en grand, la conservation de l'eau pendant quarante-huit heures y opposerait une nouvelle et insurmontable difficulté.

D'après le docteur Medlock, l'action du fer consisterait en ce qu'il transforme en acides azoteux et azotique la matière azotée et l'ammoniaque contenus dans l'eau.

J'ai déjà eu l'occasion, dans la section chimique de cette Société, de parler de la forme du fer métallique que je propose pour la purification chimique de l'eau. C'est le fer dit *spongieux* ou l'*éponge de fer*. C'est du fer métallique obtenu par la réduction de l'oxyde et qui n'a pas été fondu, ce qui lui donne sa forme boursouflée. On prépare aujourd'hui l'éponge de fer en brûlant ou dérouillant les minerais qui forment le résidu des sulfures espagnols ou autres, dont le soufre a été employé pour la fabrication de la soude et dont on a enlevé le cuivre par la chloruration humide. Ce procédé est employé, comme on sait, dans les usines de la Tharsis Copper Company et dans beaucoup d'autres usines anglaises. Actuellement, le prix de l'éponge de fer est très-élevé, à cause de la hausse anormale du prix du fer et de la houille; mais, dans des circonstances ordinaires, on peut la produire de 2 liv. sterl. et 5 sch. à 2 liv. sterl. 10 sch. la tonne.

Il existe d'ailleurs divers autres matériaux dont je suis sûr de pouvoir obtenir de l'éponge de fer à des prix moins élevés, et qui serait encore plus propre à la purification de l'eau que le fer spongieux produit avec des minerais dérouillés et lessivés.

1 pied cube d'éponge de fer, très-poreux, état dans lequel il se prête le mieux à la purification de l'eau, ne pèse que 70 à 80 livres anglaises. Il est donc clair que cette substance doit offrir à l'eau une surface incomparablement plus grande que le fer sous toute autre forme.

Si, de plus, nous nous rappelons certaines propriétés de l'éponge de platine, — par exemple son action sur l'alcool qu'il oxyde et transforme en acide acétique, — on ne saurait considérer comme invraisemblable que l'éponge de fer possède aussi des propriétés différentes de celles de ce métal à l'état fondu.

J'ai établi moi-même par des expériences les propriétés suivantes du fer spongieux :

1° L'éponge de fer décompose l'eau, même lorsqu'elle a été préalablement distillée et bouillie; la décomposition a lieu avec plus d'énergie à la température de l'ébullition.

2° L'éponge de fer réduit l'acide azotique à l'état d'ammoniaque. Ceci a été démontré de la manière suivante :

Un cylindre tubulé (de Frésénius) pour laver les gaz a été rempli d'éponge de fer, préalablement lavée avec de l'eau distillée exempte d'ammoniaque. Dans l'eau de lavage, on ne put trouver d'ammoniaque au moyen du réactif de Nessler (combinaison d'iodure de mercure et d'iodure de potassium). On fit alors filtrer lentement à travers l'éponge de fer une solution d'azotate de potasse contenant $0^{gr}.005$ d'azote par litre et exempt d'ammoniaque ; la durée de la filtration était telle qu'un volume de liquide égal à celui du métal mit trois heures pour passer. Le liquide filtré contenait, par litre, $0^{gr}.0014$ d'azote à l'état d'ammoniaque ou 28 pour 100 de la quantité équivalente d'acide azotique que renfermait le liquide.

3° De ce fait, qu'après la filtration sur de l'éponge de fer la quantité d'azote et d'ammoniaque albuminoïde est toujours considérablement diminuée, on doit nécessairement conclure que le fer dans la forme spongieuse a le pouvoir de décomposer les matières organiques azotées. L'éponge de fer diminue aussi le carbone organique, ainsi que je le démontrerai tout à l'heure.

4° Pendant la filtration à travers de l'éponge de fer, l'acide carbonique de l'eau dissout une petite quantité de fer, qui est presque toujours de 10 milligrammes par litre ; il se forme ainsi du carbonate de protoxyde de fer. Ce dernier s'oxyde très-rapidement et se précipite ; on peut alors le séparer si complétement soit en filtrant à travers du papier ou du sable, soit en laissant déposer, que le ferrocyanure de potassium ne peut en faire découvrir aucune trace dans le liquide.

Si l'eau contenant le fer en dissolution est filtrée sur une couche de marbre finement pulvérisé ou simplement sur du calcaire ordinaire, tout le fer est retenu à l'état d'hydrate d'oxyde.

L'eau du Loch-Katrine, filtrée sur l'éponge de fer, se comporte d'une manière toute spéciale et tout exceptionnelle. Si elle traverse très-lentement le filtre, elle en sort très-claire ; si, au contraire, elle est filtrée avec la même vitesse que l'eau ordinaire, elle a une couleur jaunâtre, sans cependant donner de dépôt de fer, même après trois mois.

Par une addition d'acide azotique, cette eau devient incolore ; si, ensuite, on y ajoute de l'ammoniaque, la coloration jaunâtre reparaît, et, au bout d'un certain temps, il se sépare de l'oxyde de fer hydraté qui se dépose au fond du verre. Par l'addition de carbonate de soude, l'eau devient opaline, mais ne donne pas de précipité, même après un repos de plusieurs jours. Cependant, si on la filtre à travers du marbre pulvérisé, elle devient incolore. Une goutte d'une solution très-étendue de permanganate de potasse y produit une coloration rouge qui persiste pendant au moins une demi-heure.

Si, dans l'eau jaune, on introduit un peu d'acide carbonique, il se forme au bout de quelques heures un précipité d'hydrate d'oxyde de fer et l'eau devient parfaitement incolore. Le même phénomène se produit lorsqu'on introduit une quantité moyenne d'acide carbonique dans de l'eau du Loch-Katrine, avant de la filtrer sur l'éponge de fer. Le rhodanure de potassium, comme on pouvait s'y attendre, ne provoque pas de coloration rouge, et on n'obtient de réaction du fer sur le sulfure d'ammonium que si, avant l'addition du réactif, on porte l'eau à l'ébullition avec quelques gouttes d'acide azotique.

L'eau pure, distillée à travers de l'éponge de fer, ne dissout pas de fer et ne se colore pas en jaune.

Cette coloration provient visiblement de quelque combinaison du fer qui se forme par suite de l'insuffisance de l'acide carbonique contenu dans l'eau. Je ne suis cependant pas en état de nommer une combinaison connue qui possède les propriétés décrites, c'est-à-dire une combinaison dont le fer soit précipité par l'acide carbonique, qui dissout toujours ce métal. Dans des circonstances ordinaires, l'eau, au sortir du filtre, est très-claire et ne devient opaline que lorsque le fer commence à se précipiter. Cette précipitation est ralentie si, avant la filtration, on introduit dans l'eau un excès d'acide carbonique.

La quantité de fer dissous est importante pour la purification de l'eau, car celle-ci s'opère avec plus d'énergie si, par l'introduction dans l'eau d'acide carbonique, la quantité du métal dissous est augmentée. Je me suis convaincu de ce fait par des expériences directes.

5° Dans les cinq ou six premières heures après la filtration, la purification de l'eau augmente dans un faible degré.

6° Lorsqu'on empêche la dissolution de la petite quantité de fer par une légère addition dans l'eau avant la filtration, de carbonate de soude, le pouvoir épurant de l'éponge de fer en est considérablement amoindri.

7° Le pouvoir purifiant de l'éponge de fer, relativement à la substance organique, est plus énergique par un temps chaud qu'en hiver, où la température tombe souvent au-dessous du degré où la fermentation cesse presque complétement (5 à 8 degrés). Ce fait confirme l'opinion que j'ai émise dans des occasions antérieures, que l'action de l'éponge de fer sur l'eau impure est double : mécanique et chimique. Cette dernière action, nous devons la chercher dans le pouvoir de décomposer l'eau par laquelle s'opère probablement, en partie du moins, la décomposition des sels azoteux et azotique, ainsi que la combinaison directe de l'hydrogène naissant avec l'azote mis en liberté. L'explication la plus naturelle de la décomposition de l'eau se trouve dans le contact intime de corps électropositifs avec des corps électronégatifs, comme le fer et le carbone, et même le fer métallique et une portion d'oxyde de fer échappée à la réduction ; et il est permis d'admettre que le courant galvanique ainsi produit ozonise l'oxygène atmosphérique et le transforme en un oxydant énergique. Je suis conduit à cette conclusion par de nombreuses analyses exécutées avant et après la filtration par l'éponge de fer, qui, en outre de la réduction des sels azoteux et azotiques, ont démontré une action oxydante par une augmentation d'azotates après la filtration. Cette augmentation est souvent considérable, elle se monte au double de la quantité primitive ; parfois on remarque aussi une diminution. La quantité d'ammoniaque albuminoïde est, ainsi qu'on l'a déjà dit, considérablement diminuée par la filtration. Quant à l'augmentation ou diminution de l'ammoniaque libre avant et après la filtration, qui dépend évidemment de la préexistence de certains réactifs, aucune règle générale ne saurait être fixée.

J'ai déjà fait remarquer que, dans la filtration de l'eau, le fer qu'elle dissout contribue à sa purification. Son action est ou de nature chimique, auquel cas elle consisterait en ce que le fer faiblement oxydé est encore réduit davantage par les impuretés organiques qui, elles, s'oxydent, au contraire, par suite de cette désoxydation ; l'oxydation du fer peut ensuite augmenter de nouveau par l'oxygène dissous dans l'eau ou provenant de sa décomposition ; ou bien l'action du fer dissous est purement mécanique ; elle peut alors consister notamment en une attraction superficielle exercée par le précipité floconneux de l'oxyde hydraté de fer sur la matière organique en dissolution, action analogue à celle du carbonate de chaux précipité dans le procédé de Clark pour adoucir l'eau ou bien à celle de l'alumine et d'autres corps semblables. Ce qui rend vraisemblable que l'hydrate d'oxyde de fer peut exercer une telle action, c'est le fait que son pouvoir épurant diminue, lorsqu'on en accélère la précipitation en chauffant jusqu'à l'ébullition.

Je dois exprimer mon regret de n'avoir pu donner que des explications hypothétiques de la théorie de cette action ; mais on comprend facilement que les réactions qu'exercent les uns sur les autres des corps aussi complexes, dont quelques-uns n'interviennent qu'en très-petite quantité, doivent être difficiles à démêler.

DU PLOMB CONTENU DANS L'EAU.

En outre des substances organiques, l'eau renferme encore fréquemment une autre substance nuisible à la santé, le plomb. On sait que cette question a été, à des époques diverses, l'objet de recherches très-minutieuses de la part de beaucoup d'autorités scientifiques. Et comme elle intéresse directement la ville de Glasgow, comme cela a été démontré, je crois pouvoir me permettre quelques réflexions sur ce sujet.

En 1851, Graham, Miller et Hofmann, disaient, dans leur rapport sur la constitution chimique de l'eau de Londres, qu'ils avaient acquis la conviction que, par sa seule nature d'eau douce, l'eau ne contribue pas d'une manière sensible à la dissolution du plomb des tuyaux qu'elle traverse. Leur opinion, confirmée plus tard par les recherches du docteur Medlock, est que la dissolution du plomb est opérée principalement, au moins en partie, par la présence dans l'eau d'azotates qui lui viennent soit des minéraux, soit de la décomposition de ses matières organiques.

D'après ces chimistes, l'eau serait privée d'un puissant moyen protecteur contre la dissolution du plomb, si elle ne renferme pas une quantité suffisante de carbonate de chaux dissous dans de l'acide carbonique libre.

J. Smith trouva, en 1857, que, lorsque la corrosion du plomb a commencé, ou lorsque ce métal est exposé alternativement à l'action de l'eau et de l'air, l'action corrosive de l'eau augmente.

En 1861, Pettenkofer a fait des expériences sur ce sujet qui l'ont conduit à cette conclusion, que le plomb des conduites d'eau est oxydé uniquement par l'oxygène dissous dans l'eau. C'est pourquoi Smith partage l'opinion d'après laquelle la corrosion des tuyaux de plomb est surtout favorisée par leur contact alternatif avec l'eau et l'air. Il pense, en outre, que l'action si souvent remarquée de l'eau douce sur les tuyaux de plomb provient de l'absorption d'oxygène par l'eau de pluie. De la même cause peut provenir l'action analogue de l'eau *douce* de rivière, tandis que l'eau *crue* est moins corrosive, parce qu'elle perd plus ou moins de l'oxygène qu'elle tient en dissolution par suite de l'oxydation des diverses matières organiques ou minérales qu'elle renferme.

Dans la session de 1861 de la British Association, le docteur Crace-Calvert communiqua le résultat de l'analyse d'environ 300 échantillons d'eau de Manchester, qu'il avait examinés dans l'espace d'un an environ. Il est arrivé à cette conclusion, que l'action corrosive que l'eau exerce sur les tuyaux de plomb est la plus grande dans les premiers jours et qu'elle diminue ensuite, pourvu qu'on ne la laisse pendant trop longtemps en leur contact, ou qu'on ne laisse pas les tuyaux pendant longtemps sans s'en servir Il trouva ensuite que l'eau douce, presque exempte de matières organiques, peut aussi dans certains cas corroder fortement le plomb.

On sait qu'en 1862 le professeur H. Schwarz proposa comme moyen d'empêcher les tuyaux de plomb d'être rongés par l'eau, de transformer en sulfure de plomb la surface de leurs parois internes, au moyen d'une solution chaude et concentrée de sulfure de sodium. Il démontra que dans des tuyaux ainsi préparés, pas une trace de plomb n'est dissoute, lors même qu'on y abandonne de l'eau distillée pendant un mois. J'ignore si des expériences pratiques ont été exécutées avec ce procédé; ce que je sais, c'est qu'il y aurait de grandes difficultés à remédier à une corrosion déjà existante, car il faudrait pour cela déplacer les tuyaux posés, ce qui serait à peine réalisable.

Je ne serais pas entré dans ces détails si je n'avais pas, par des expériences, acquis la conviction que, même notre eau de Loch-Katrine, peut, dans certaines circonstances, dissoudre du plomb en quantité considérable.

J'ai laissé 2 gallons de cette eau, dans une grande coupe à évaporation, pendant quarante-huit heures en contact avec deux morceaux d'un vieux tuyau de plomb. La surface de contact était certainement, dans ces circonstances, moins grande que dans les tuyaux de plomb d'un grand diamètre, et cependant j'ai trouvé qu'il avait été dissous, par litre, environ 2 milligrammes $^1/_4$ de plomb. Le plomb a pu facilement être déterminé, sans évaporer l'eau, en la filtrant sur du papier et en lui ajoutant ensuite 2 ou 3 gouttes d'acide chlorhydrique et puis un peu d'eau d'hydrogène sulfuré, d'après le conseil de Persoz. Le liquide ainsi obtenu fut alors comparé avec une solution normale d'une quantité de plomb connue.

Cette eau, qui contenait en dissolution du plomb, fut filtrée par moi sur un filtre d'éponge de fer; et, après la filtration, le procédé que je viens d'indiquer n'y put provoquer la moindre trace d'une coloration, et même, après une évaporation jusqu'au trentième de son volume, la présence du plomb n'y put être constatée. Ce résultat pouvait être prévu d'avance, car on sait que les sels de plomb sont précipités par le fer métallique, et que, sous la forme d'éponge, le fer est un précipitant beaucoup plus énergique que sous toute autre forme.

Cette propriété de l'éponge de fer est une qualité de plus qui la rend précieuse pour la purification de l'eau.

Pour finir, je demande la permission de présenter quelques remarques sur l'emploi pratique de l'éponge de fer pour la purification de l'eau.

Une des questions les plus importantes, pour tout moyen de filtration, c'est celle de savoir pendant combien de temps il peut servir et au bout de combien de temps il faut le

renouveler. En réponse à cette question, je passerai en revue les expériences de laboratoire exécutées par moi dans cette direction; je dirai cependant qu'à Londres, dans les établissements de la Southwork and Vauxhall Company, un filtre d'éponge de fer est, à titre d'essai, en activité depuis la fin d'octobre 1872; le filtre occupe une surface de 50 pieds carrés et l'éponge de fer a une épaisseur de 1 pied. La quantité d'eau qui traverse le filtre, par heure, est, d'après le calcul, de 300 pieds cubes. Cependant, d'après ce qu'on m'a appris, l'entrée de l'eau est un peu défectueuse par suite des dimensions du robinet d'entrée. Le dernier échantillon que j'ai reçu de l'eau filtrée et de l'eau non filtrée a été pris au moment où le compteur indiquait 100,000 pieds cubes, ou 2,000 fois le volume de l'éponge de fer contenu dans le filtre. J'ai trouvé qu'à ce moment, malgré l'influence défavorable d'un temps froid, la purificationétait la même qu'au commencement de l'expérience.

Ces 2,000 volumes ne peuvent évidemment être considérés comme un résultat concluant pour la pratique en grand; aussi préférerais-je voir appliquer l'éponge de fer aux filtres domestiques. Un tel filtre, qui renfermerait 1 volume de fer égal à 1 gallon (en poids 10 à 12 livres), donnerait 2,000 gallons d'eau pure sans que l'éponge de fer ait rien perdu de son efficacité, et un tel résultat serait très-près des besoins de la pratique. Si nous estimons à 10 gallons (100 livres) le besoin journalier d'eau pour boire et pour la cuisine, un tel filtre sera, après deux cents jours, en aussi bon état qu'au début, pour ce qui est de l'éponge de fer, et n'aura besoin d'être changé avant six mois, pendant lesquels il aura à peine exigé une dépense de 1 schilling. On comprend aussi que dans ces filtres la filtration peut être rendue beaucoup plus lente, ce qui, en grand, ne serait pas possible. Selon moi, 1 gallon, par demi-heure ou même par heure, serait une vitesse suffisante pour un filtre de ménage.

Dans la construction de ces filtres, d'après mon propre plan, j'ai été secondé par MM. Murray et Comp. de la Caledonian-Pottery, à Rutherglen.

L'éponge de fer, que l'eau à purifier traverse d'abord, est renfermée dans un vase en grès, à fond légèrement voûté. Sur ce fond en est posé un qui est criblé et sur lequel repose l'éponge de fer. Le fond voûté est muni d'une ouverture qui communique avec un tuyau en argile extérieur qui monte un peu au-dessus du niveau de l'éponge de fer, où il communique avec un autre tuyau, également extérieur au vase et descendant, à partir de son bord supérieur, jusqu'au milieu du fond plein. Ce dernier tuyau est ouvert aux deux bouts; car s'il était fermé en haut, il agirait comme un siphon et enlèverait de l'eau à l'éponge de fer qui doit en être toujours couverte; car s'il était alternativement en contact avec l'eau et l'air, il s'oxyderait et perdrait une partie de son pouvoir. Un robinet à vis, que le tuyau porte à son bout inférieur, permet de régler le passage de l'eau à travers le filtre.

On place ce vase dans la cage d'un filtre ordinaire dont le fond est percé, au-dessous duquel est disposé un réservoir pour recevoir l'eau filtrée. Sur le fond percé repose une couche de 4 pouces de marbre finement pulvérisé ou de calcaire ordinaire, sur laquelle l'eau distillée et contenant du fer s'écoule par le robinet. L'eau est, par ce dernier moyen, affranchie du fer et se rend pure dans le réservoir. L'appareil, comme pour les filtres ordinaires, est pourvu d'un couvercle.

La couche d'éponge de fer a environ 8 pouces d'épaisseur, et je recommande même d'employer pour les 6 premiers pouces de l'éponge de fer grossière et pour les deux derniers de l'éponge plus fine; de cette manière, le filtre remplira en même temps la fonction d'un tamis et purifiera l'eau des matières en suspension. Si l'eau contient beaucoup de ces dernières, la couche d'éponge de fer fine doit être renouvelée de temps à autre.

LES PROGRÈS RÉCENTS

CONCERNANT

L'ANALYSE ET LES PROPRIÉTÉS DU SANG.

Par M. FERNAND PAPILLON.

Le sang est le liquide le plus complexe de l'économie animale et peut-être la matière la plus complexe des trois règnes de la nature; c'est un véritable microcosme. On y rencontre plus de la moitié des corps simples connus, combinés, associés de façon à former un mélange de sels, d'acides, d'alcools, d'éthers, de graisses, de sucres, de matières albuminoïdes, etc. Et ce qui ajoute encore à la complication de cette humeur, c'est qu'elle est le siége d'une rénovation moléculaire continue, c'est qu'elle assimile et désassimile incessamment, de sorte qu'une portion de sang n'est jamais identique à elle-même dans deux instants consécutifs. Il s'accomplit ainsi dans les molécules du sang des myriades de métamorphoses dont les deux termes extrêmes sont, d'une part, les matériaux alimentaires tels que la digestion les introduit dans le système circulatoire, et, de l'autre, les produits d'excrétion, urée, acide urique, créatine, cholestérine, acide carbonique, etc.

Sera-t-on capable un jour d'écrire les équations de ces métamorphoses? Il faut l'espérer, mais le problème est trop difficile pour être résolu aujourd'hui. Tout ce que nous pouvons faire, c'est de rechercher et de définir exactement la nature et la proportion des principes immédiats qui sont contenus dans le sang, et de bien déterminer les caractères des diverses altérations que ce liquide est susceptible d'éprouver. L'objet de cet article est de résumer et de caractériser les progrès accomplis récemment dans cette direction.

COAGULATION DU SANG. — Les recherches récentes de MM. Mathieu et Urbain paraissent donner l'explication de ce phénomène assez singulier, resté jusqu'ici un mystère pour les chimistes et les physiologistes. L'albumine de l'œuf renferme de l'acide carbonique en forte proportion, un peu d'oxygène et d'azote. 100 centimètres cubes d'albumine dégagent, dans le vide de la machine pneumatique à mercure, de 60 à 80 centimètres cubes d'acide carbonique, de 1 et demi à 2 et demi centimètres cubes d'oxygène et un peu plus d'azote. Or, MM. Mathieu et Urbain ont trouvé que l'albumine ainsi privée de ses gaz est incoagulable même à 100 degrés. Elle est encore précipitée cependant par l'alcool, les acides et les sels métalliques. On peut rendre de l'oxygène et de l'azote à cette albumine transformée sans qu'elle redevienne coagulable, mais elle recouvre cette propriété si on lui restitue l'acide carbonique qu'elle a perdu. L'acide carbonique est donc l'agent qui, sous l'influence de la chaleur, contracte avec l'albumine liquide une combinaison solide, un *coagulum*. La preuve qu'il en est ainsi, c'est qu'en faisant agir dans le vide, sur ce coagulum, un acide fixe, on obtient un dégagement d'acide carbonique.

A l'appui de cette théorie, les deux auteurs citent encore l'expérience suivante. On sait que de l'albumine étendue de dix à quinze fois son volume d'eau distillée n'est pas coagulable. Ce résultat proviendrait de la dilution qui permet à la majeure partie de l'acide carbonique de se dégager avant que la température soit suffisante pour que la combinaison du gaz et de l'albumine se produise. Mais fait-on traverser la solution, chauffée à 70 degrés, par un courant d'acide carbonique, on détermine la précipitation complète de la substance albuminoïde. La propriété que possède l'albumine de former avec la plupart des acides des composés insolubles explique pourquoi l'albumine, privée de son acide carbonique, et, par suite, incoagulable par la chaleur, donne un précipité lorsqu'on élève sa température après avoir additionné la solution d'un sel alcalin. Une portion de l'acide du sel s'est combinée à l'albumine. Aussi le liquide, primitivement neutre, est devenu alcalin après la coagulation.

Il résulte de là que l'albumine normale, coagulée par la chaleur, est une combinaison de matière albuminoïde avec l'acide carbonique, mélangée d'autres composés albumineux provenant de la décomposition des sels alcalins que renferme cette substance. Pour régénérer

l'albumine soluble, il suffit de chauffer le coagulum en vase clos, à une douce température, avec une solution ammoniacale, jusqu'à dissolution complète. Il se forme du carbonate d'ammoniaque et l'albumine se *décoagule*.

MM. Mathieu et Urbain ont reconnu, d'autre part, que l'albumine, de laquelle on a extrait par le vide de la machine pneumatique à mercure non-seulement les gaz, mais encore les sels volatils (carbonates, sulfates d'ammoniaque, etc.) qu'elle contient, que cette albumine se comporte comme une solution de globuline. Elle est précipitée par l'acide carbonique, mais le précipité se redissout sous l'influence d'un courant d'air ou de tout autre gaz neutre, preuve que la combinaison d'acide carbonique et de matière albuminoïde qui constitue le coagulum n'est pas très-stable. Il y a lieu de rapprocher ces faits de ceux que M. Rabuteau et moi avons constatés, au laboratoire de Concarneau, sur le sang des céphalopodes et des crustacés.

Les personnes qui voudraient répéter les expériences de MM. Mathieu et Urbain peuvent le faire sans pompe à mercure. Les deux auteurs disent en effet qu'on peut éliminer les gaz et les sels volatils que renferme l'albumine en étendant celle-ci de dix fois son volume d'eau et et en la plaçant sous une cloche, à côté de deux vases renfermant l'un de l'acide sulfurique concentré, l'autre des fragments de potasse caustique. De cette façon, la vapeur d'eau, l'acide carbonique et l'ammoniaque sont absorbés au fur et à mesure qu'ils se dégagent. C'est l'acide carbonique qui se dégage d'abord. Les sels volatils ne s'échappent qu'ensuite, et c'est seulement quand l'albumine a perdu à la fois son acide carbonique et ses sels volatils qu'elle est identique à la globuline.

Numération et proportion des globules sanguins. — On possédait déjà un certain nombre de moyens pour mesurer la quantité de globules sanguins contenus dans un volume donné de sang. La plupart de ces méthodes reposent sur un principe indiqué jadis par M. Piorry. Elles consistent à diluer une petite quantité de sang dans un liquide qui n'altère pas les globules, et à estimer au microscope la proportion de ceux-ci dans une goutte de ce liquide. MM. Vierordt, Mantegazza et d'autres avaient appliqué l'idée de M. Piorry ; mais le seul moyen précis et rigoureux pour mesurer le nombre de globules a été donné récemment par M. Malassez. M. Malassez étend un volume donné de sang dans un sérum artificiel formé d'une solution de gomme arabique additionnée de sulfate de soude et de chlorure de sodium, puis il introduit cette dilution dans un tube capillaire disposé de façon à pouvoir être observé au microscope. Ce tube est gradué et l'on sait quel volume correspond à chacune des graduations. En observant le nombre, nécessairement facile à compter, des globules contenus dans une graduation, on calcule aisément le nombre des globules contenus dans un millimètre cube de la dilution, et, par suite, dans un volume donné de sang.

Les contre-épreuves auxquelles M. Malassez a soumis cette méthode lui en ont démontré l'exactitude, et il l'a employée avec habileté à de nombreuses numérations de globules. Il a estimé la richesse du sang en globules rouges dans les différentes parties de l'arbre circulatoire, ce qui est de la plus grande importance pour la solution d'un certain nombre de problèmes physiologiques. *Le nombre des globules rouges contenus dans un millimètre cube de sang varie de 3 à 6 millions.* Voici l'indication de quelques-unes des variations observées :

	Lapin n° 1.	Lapin n° 2.	Cochon d'Inde.
Sang artériel.....	4,700,000	5,000,000	3,900,000
— veineux.....	4,900,000	5,800,000	4,300,000

Le sang veineux est donc plus riche en globules que le sang artériel. Inversement, les globules sont moins nombreux dans les vaisseaux du côté où le grand sympathique a été coupé que dans les vaisseaux du coté intact. La richesse globulaire du sang veineux diminue à mesure qu'il s'éloigne de la peau.

Quand on paralyse un membre par la section des nerfs qui s'y rendent, on détermine une diminution des globules du sang veineux qui s'écoule de ces membres ; mais si l'on excite les nerfs par l'électricité, on constate, au contraire, une augmentation du nombre normal des globules. C'est ce que M. Malassez a constaté dans plusieurs cas. En voici un exemple. Il s'agit du sang de la veine fémorale d'un chien.

Veine fémorale avant section du sciatique.....	5,040,000
— après section —	4,760,000
— pendant galvanisation.....	5,488,000

En comparant les mêmes sangs, sur deux animaux identiques, l'un à jeun, l'autre en pleine digestion, les numérations donnent :

	Chien à jeun.	Chien en digestion.
Sang artériel.....	4,760,000	4,060,000
— veineux.....	4,900,000	4,200,000

Le sang de la veine sus-hépatique est très-pauvre en globules, et M. Malassez admet avec raison que le foie où le sang passe avant d'arriver dans la veine en question, détruit un certain nombre de globules employés à l'élaboration des matières colorantes de la bile.

Ces faits, relatifs à la destruction des globules dans le foie, sont d'accord avec ceux que M. Gréhant avait publiés auparavant, dans ses recherches sur le dosage de l'hémoglobine par l'oxyde de carbone. Ainsi, chez un chien en digestion, ce physiologiste a observé que 100 centimètres cubes de sang du cœur droit ont absorbé $20^{cc}.17$ d'oxygène, puis $17^{cc}.63$ d'oxyde de carbone, tandis que 100 centimètres cubes de sang des veines sus-hépatiques ont absorbé $17^{cc}.17$ d'oxygène et $14^{cc}.45$ d'oxyde de carbone. La proportion d'hémoglobine était évidemment moins forte dans le second sang qui sortait du foie.

Il est inutile d'insister sur l'importance des résultats que l'application du procédé de M. Malassez promet à la connaissance des altérations du sang dans les maladies. Il permettra aussi de résoudre d'autres questions intéressantes, en particulier celles qui sont relatives au nombre des cellules qui interviennent dans les diverses fermentations. C'est une méthode commode et générale pour toutes les numérations de corpuscules microscopiques.

Propriétés et dosage de l'hémoglobine. — Un des principes les plus importants du sang est justement celui qu'on appelle aujourd'hui hémoglobine et qui constitue la matière colorante des globules. Pour l'extraire, on mélange dans un ballon un certain volume de sang défibriné avec un égal volume d'eau, puis on ajoute de l'alcool dans la proportion d'un quart du volume total du mélange. On place ensuite le ballon fermé dans de la glace ou dans un mélange réfrigérant pendant vingt-quatre heures. Le mélange se remplit de cristaux d'hémoglobine que l'on sépare par filtration.

L'hémoglobine a fait il y a quelques années l'objet des études de M. Hoppe-Seyler, qui en a établi les propriétés les plus caractéristiques. 1 partie d'hémoglobine du chien exigerait, d'après lui, 50 parties d'eau pour la dissoudre. Elle est soluble dans la glycérine, insoluble dans l'alcool absolu, l'éther, le chloroforme, etc. A l'analyse élémentaire, elle donne :

Carbone.....	53.85
Hydrogène.....	7.32
Azote.....	16.17
Oxygène.....	21 84
Soufre.....	0.39
Fer.....	0.43
	100.00

L'hémoglobine est importante en ce sens qu'elle est dans le sang le vrai dissolvant de l'oxygène. On savait depuis longtemps, et M. Claude Bernard, en particulier, avait bien fait voir que ce sont les globules qui sont les véhicules de l'oxygène. M. Hoppe-Seyler a démontré que, dans les globules, c'est à l'hémoglobine spécialement qu'appartient la propriété d'absorber ce gaz si essentiel aux combustions respiratoires. La preuve, c'est qu'une solution d'hémoglobine, ainsi que M. Gréhant l'a reconnu, absorbe exactement le même volume d'oxygène que le sang qui a servi à la préparer.

Mais le fait le plus caractéristique dans l'histoire de l'hémoglobine, c'est celui que M. Hoppe-Seyler a établi il y a une dizaine d'années et qui est devenu le point de départ des nombreux travaux exécutés dans ces derniers temps sur l'*analyse spectrale du sang*. Le savant chimiste allemand a trouvé que, quand un faisceau de lumière solaire traverse de l'eau colorée par un peu de sang, le spectre solaire ainsi obtenu diffère du spectre normal. Il présente deux raies noires caractéristiques situées l'une dans le jaune, l'autre dans le vert.

Ces raies sont des raies d'absorption déterminées par la présence de l'hémoglobine dans le liquide. M. Hoppe-Seyler a reconnu que ces bandes sont encore parfaitement nettes lorsque la lumière destinée à fournir le spectre passe à travers une solution qui renferme 1 gramme seulement d'hémoglobine dissoute dans 10 litres d'eau. Cette découverte a reçu les applications qu'elle comporte dans la médecine légale, où, si souvent, il importe de reconnaître des taches de sang et de les distinguer des taches de rouille, de couleur, etc. Le meilleur moyen de s'assurer dans une expertise si l'on a affaire à du sang, c'est d'examiner l'eau de lavage de la tache au moyen du spectroscope. Les raies caractéristiques de l'hémoglobine, si elles apparaissent, sont un indice absolument sûr qu'il s'agit bien du sang.

L'étude spectroscopique de l'hémoglobine a donné lieu à d'autres recherches qui promettent à la toxicologie et même à la thérapeutique les révélations les plus merveilleuses.

Lorsqu'on enlève par l'action du vide à une solution d'hémoglobine l'oxygène qu'elle tient en dissolution, l'hémoglobine est *réduite*. Au lieu de deux raies d'absorption, elle ne donne plus au spectroscope qu'une seule raie découverte par M. Stokes et qui occupe dans le spectre une position intermédiaire. Si l'on vient à agiter la solution avec de l'oxygène, à restituer à l'hémoglobine le gaz pour lequel elle a tant d'affinité, les deux bandes d'absorption reparaissent. Le sulfhydrate d'ammoniaque agit comme le vide. Il réduit l'hémoglobine du sang et détermine dans le spectre la substitution de la raie de Stokes aux deux raies de Hoppe-Seyler. Mais si l'on vient à agiter le sang avec de l'oxygène, le sulfhydrate d'ammoniaque est chassé et les deux raies types reparaissent. M. Rabuteau fait remarquer à ce sujet combien ces expériences justifient l'emploi des inspirations d'oxygène pur dans l'empoisonnement par le sulfhydrate d'ammoniaque ou par le méphitisme des fosses d'aisances.

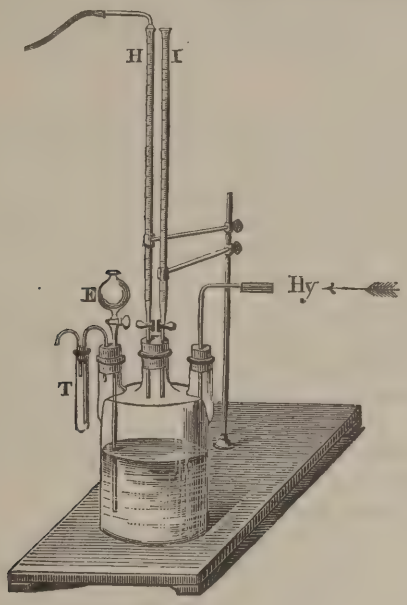
L'hémoglobine se comporte d'une façon digne d'attention vis-à-vis d'un autre gaz, l'oxyde de carbone. Jusqu'à M. Claude Bernard, les effets de l'oxyde de carbone n'avaient pas été bien distingués de ceux de l'acide carbonique, ni rigoureusement analysés. M. Bernard a fait voir que l'oxyde de carbone chasse l'oxygène des globules sanguins et se met à sa place, de façon à rendre l'hématose et par suite la respiration impossibles. M. Hoppe-Seyler a démontré qu'ici encore c'est l'hémoglobine qui absorbe l'oxyde de carbone et contracte avec ce gaz une sorte de combinaison d'autant plus dangereuse qu'elle est très-stable et peut même donner naissance à des cristaux. Les expériences récentes de M. Gréhant ont fait voir que cet oxyde de carbone ne subit aucune modification dans le sang et qu'il est purement et simplement, mais intimement, fixé à l'hémoglobine dont il rend la nuance plus claire, moins rutilante. L'examen spectroscopique du sang des individus intoxiqués par l'oxyde de carbone révèle-t-il l'altération de l'hémoglobine? Oui, mais il faut y regarder de très-près. Ce spectre du sang oxy-carboné présente deux raies d'absorption comme celui du sang normal; seulement ces deux raies ne sont pas situées dans la même position. Ce qui caractérise mieux ce spectre, c'est qu'il ne subit aucun changement sous l'influence des réducteurs. En effet, l'oxyde de carbone combiné à l'hémoglobine n'en est pas séparé par les agents tels que l'azote, l'hydrogène, l'acide carbonique, le sulfhydrate d'ammoniaque, qui déplacent cependant l'oxygène du sang. C'est pourquoi l'empoisonnement par ce gaz est si redoutable.

Ces faits attestent l'importance de l'hémoglobine dans les phénomènes dont le sang est le siége, au point de vue physiologique comme au point de vue toxicologique, et font comprendre tout l'intérêt qui s'attache à la connaissance de ce principe immédiat.

Les recherches toutes récentes de MM. Schutzenberger, Ch. Risler et Quinquaud sont surtout précieuses en ce qu'elles ont procuré des moyens exacts de doser l'oxygène, et, par suite, l'hémoglobine dans le sang.

MM. Schutzenberger et Risler se servent pour doser l'oxygène du sang d'une solution d'hydrosulfite de soude et d'une solution d'indigo ainsi préparées : 1° L'hydrosulfite se prépare en faisant agir dans un flacon bien bouché 100 grammes de bisulfite de soude à 30 degrés sur des lames de zinc. L'action dure de quinze à vingt secondes. On ajoute ensuite à la solution 50 à 100 grammes d'un lait de chaux contenant 100 grammes de chaux vive par litre. On agite et l'on décante le liquide clair après repos. 2° Pour préparer la solution titrée d'indigo dans l'hydrogène pur, on se sert d'un appareil composé d'un flacon à trois tubulures d'une capacité d'un litre environ (Figure ci-contre). Un courant d'hydrogène arrive par une

des tubulures latérales. Deux burettes de Mohr s'engagent dans le flacon par la tubulure du milieu, et enfin la troisième tubulure porte un bouchon à deux trous qui permet au gaz hydrogène de s'échapper et à la douille d'un entonnoir à robinet de plonger dans le flacon.



Pour titrer la solution d'indigo, on introduit dans le flacon 50 centimètres cubes d'une solution de 100 grammes de carmin d'indigo dans 10 litres d'eau, on fait passer le courant d'hydrogène pour expulser l'air et on laisse couler goutte à goutte l'hydrosulfite par une des deux burettes de Mohr jusqu'à ce que l'indigo ait perdu sa teinte et soit devenu jaune clair. On détermine aussi le titre de l'hydrosulfite par rapport à une solution de cuivre ammoniacal préparée de manière à ce que 10 centimètres cubes de cette solution valent 1 centimètre cube d'oxygène, lorsqu'on passe de l'oxyde cuivrique à l'oxyde cuivreux.

Pour doser l'oxygène du sang avec cet appareil, on introduit dans le flacon 50 centimètres cubes d'une solution d'indigo non titrée contenant environ 200 grammes de carmin pour 10 litres, puis 250 centimètres cubes d'eau chauffée à 45 ou 50 degrés, et enfin 50 centimètres cubes d'eau de kaolin à 10 pour 100. (Le kaolin permet de mieux saisir le point de décoloration de l'indigo en présence de la matière colorante du sang.) On remplit par aspiration l'une des burettes d'hydrosulfite et l'autre d'indigo titré, on expulse l'air au moyen du courant d'hydrogène et on fait passer au jaune le liquide bleu du flacon avec l'hydrosulfite. Quand le liquide reste jaune et lorsque d'ailleurs on s'est assuré en laissant tomber quelques gouttes d'indigo titré qu'il n'y a pas excès d'hydrosulfite dans le liquide, on procède au dosage de l'oxygène du sang. Pour cela, on introduit à l'aide d'une pipette, dans l'entonnoir à robinet, 2 à 5 centimètres cubes de sang. Le liquide du flacon redevient bleu. On laisse alors tomber de l'hydrosulfite jusqu'à ce que le mélange ait pris une teinte jaune rougeâtre franc, sans nuance verte. La couleur propre du sang, quelque dilué qu'il soit, et la présence du kaolin masquent une certaine quantité d'indigo bleu (environ 4 à 5 centimètres cubes d'indigo correspondant à $0^{cc}.06$ d'oxygène); mais cette erreur se corrige par la manière dont on détermine le titre de l'hydrosulfite. En effet, au lieu de prendre ce titre avant l'essai du sang, sur une liqueur claire et incolore, on le prend après l'essai dans le liquide même où le premier titrage a été fait. Sitôt que l'on a atteint la nuance jaune rougeâtre dont nous parlions tout à l'heure et à laquelle on veut s'arrêter, on note le point d'arrêt, on laisse couler dans le flacon 20 centimètres cubes d'indigo titré et on ramène avec l'hydrosulfite à cette nuance. Le volume d'hydrosulfite employé pour cela représente le titre qu'il convient d'adopter.

En opérant ainsi, on obtient des résultats qui concordent avec ceux que fournit la pompe à mercure, seulement les chiffres représentant l'oxygène obtenu par l'hydrosulfite sont plus forts de 4 à 5 pour 100. Cela tient à ce que le sang abandonné à lui-même consomme très-rapidement l'oxygène qu'il renferme. Une opération d'extraction de gaz à la pompe exige au moins vingt minutes et il n'est pas étonnant de voir ainsi disparaître 4 à 5 centimètres cubes d'oxygène à une température de 40 à 50 degrés. Le dosage par l'hydrosulfite est, au contraire, instantané.

Les expériences de MM. Schutzenberger et Risler ont suggéré à un laborieux physiologiste, M. Quinquaud, l'idée de doser l'hémoglobine d'un sang quelconque d'après la quantité d'oxygène que ce sang est capable d'absorber. M. Quinquaud admet en effet que les volumes maxima d'oxygène absorbable par l'unité de volume d'un sang donné sont proportionnels à la dose d'hémoglobine que ce sang renferme, et il le prouve en faisant voir que les résultats du dosage d'hémoglobine ainsi pratiqué concordent avec ceux que l'on obtient en dosant cette substance d'après la quantité de fer contenu dans le sang. (On sait que, d'après Hoppe-Seyler, 0gr.43 de fer correspondent à 100 grammes d'hémoglobine.) Ainsi, par exemple, 1000 grammes de sang humain contenant 125 grammes d'hémoglobine absorbent 260 centimètres cubes d'oxygène. Si l'on trouve dans 1,000 grammes de sang de poulet 170 centimètres cubes d'oxygène, on pourra en conclure que ce sang renferme 82 grammes d'hémoglobine. C'est précisément le chiffre auquel on arrive en dosant le fer de ce sang. Par conséquent, la quantité d'oxygène maxima que le sang absorbe lorsqu'il est agité à l'air pendant quelques minutes permet, lorsqu'elle a été dosée au moyen de l'hydrosulfite de soude, indique la quantité d'hémoglobine contenue dans ce sang.

M. Quinquaud a dosé par le moyen de l'hydrosulfite de soude la quantité d'hémoglobine contenue dans le sang de l'homme et des animaux. D'après ses recherches, il y a de 125 à 130 grammes d'hémoglobine dans 1,000 grammes de sang chez les individus bien portants et robustes. Dans les maladies, cette quantité d'hémoglobine est modifiée. Ainsi le cancer, la chlorose, la phthisie au dernier degré diminuent très-notablement la proportion de ce principe immédiat du sang. Lorsque, dans un cas de maladie fébrile aiguë, on hésite entre une fièvre typhoïde et une granulie aiguë, le chiffre de l'hémoglobine devient précieux pour le diagnostic ; dans la fièvre typhoïde, au douzième jour, l'hémoglobine ne descend guère au-dessous de 115 pour 1,000, tandis qu'à pareil moment, dans la granulie, il est à 90. Dans les cas de certaines tumeurs viscérales, comme le carcinome, la proportion d'hémoglobine tombe à 40 et même 38, tandis que, dans ceux de kystes, tumeurs fibreuses, etc., elle se maintient à 80. Lorsque, chez une femme, on hésite entre la chlorose et la phthisie au premier degré, le dosage de l'hémoglobine peut servir à établir le diagnostic différentiel. Ainsi, en moyenne, dans la chlorose, l'hémoglobine descend à 57 pour 1000, tandis que, dans la tuberculose, elle ne descend pas au-dessous de 100. Quand, dans la fièvre typhoïde, l'hémoglobine tombe à 96, le pronostic est grave.

Les recherches de M. Quinquaud sur l'hémoglobine dans la série animale l'ont conduit à des résultats non moins intéressants, dont voici les principaux : 1° la diminution progressive de la quantité d'hémoglobine contenue dans le même volume de sang suit en général les degrés de l'échelle animale ; toutefois, le sang des primates n'est pas celui qui en contient le plus ; 2° le sang des animaux jeunes est moins riche en hémoglobine que celui des adultes. Dans beaucoup d'espèces, le sang placentaire renferme au moins autant d'hémoglobine que le sang de la circulation générale. Dans la vieillesse, le chiffre de l'hémoglobine diminue. Ainsi, la courbe des variations de l'hémoglobine serait représentée par une première période légèrement décroissante qui correspondrait aux premiers jours de la vie utérine ; puis, la courbe se relevant, deviendrait ascendante chez l'enfant et resterait horizontale pendant l'âge adulte (de 25 à 50 ans chez l'homme) pour décroître lentement chez le vieillard ; 3° le chiffre de l'hémoglobine chez les oiseaux est de beaucoup inférieur à celui des mammifères pour un même volume de sang ; néanmoins le poids des globules est un peu plus fort chez les oiseaux que chez les mammifères, mais les globules de ceux-ci contiennent trois fois moins de substance albumineuse ; 4° dans la série animale, les femelles ont moins d'hémoglobine que les mâles ; 5° la lymphe des crustacés renferme de 4 à 5 centimètres cubes d'oxygène pour 100,

tandis que l'eau ordinaire contient, à son maximum de saturation, en plein hiver, 1 centimètre cube pour 100, et, en été, $^6/_{10}$ de centimètre cube seulement.

Les résultats de M. Quinquaud ont suggéré un certain nombre d'observations critiques à MM. Paquelin et Jolly (1). Ces médecins pensent que l'hémoglobine est un produit mal défini, assurément très-différent du vrai pigment hématique, et qu'on n'est pas autorisé à conclure, des différences observées dans le pouvoir absorbant du sang pour l'oxygène, à des différences parallèles dans la proportion du pigment hématique.

Les arguments de MM. Paquelin et Jolly ne sont pas tirés de l'expérience. Ils sont tirés d'écrits dans lesquels on signale la difficulté de préparer et d'obtenir de l'hémoglobine pure, et fondés sur l'impureté théoriquement nécessaire du produit que M. Quinquaud considère comme de l'hémoglobine. Toutes ces critiques n'ont aucun rapport avec les faits reconnus par M. Quinquaud. La vérité est qu'il y a dans le sang et qu'on peut extraire du sang un composé qui, dissous dans l'eau, absorbe et fixe exactement le même volume d'oxygène que le sang qui a servi à le préparer.

Voilà le fait essentiel, démontré par MM. Claude Bernard, Gréhant et bien d'autres. C'est de là que M. Quinquaud est parti pour affirmer que les volumes d'oxygène absorbables par le sang sont proportionnels à la dose d'hémoglobine que ce sang renferme. Et la preuve qu'il ne s'est pas trompé, c'est qu'il a obtenu par le dosage direct du fer dans le sang des résultats identiques à ceux qu'il avait déduits du dosage de l'oxygène. Peu importent ici la nature, l'instabilité et les difficultés de la préparation de l'hémoglobine. Que MM. Paquelin et Jolly fassent des expériences et montrent, s'ils le peuvent, qu'un volume donné de sang absorbe plus ou moins d'oxygène que la solution d'hémoglobine qu'on retire de ce sang, mais qu'ils renoncent à des critiques plus philologiques que physiologiques.

Dosage et proportion de l'urée du sang. — M. Gréhant a voulu donner une confirmation définitive aux expériences de Prevost et Dumas, d'après lesquelles l'urée est formée complétement dans le sang et non pas dans les reins, qui n'en sont que l'organe excréteur. Pour doser l'urée dans le sang, il exprime au moyen d'une presse particulière et il soumet à plusieurs lavages à l'alcool une certaine quantité de sang coagulé par l'alcool. Lorsque le tourteau retenant toute l'hémoglobine, la fibrine et l'albumine, est bien lavé, il recueille les extraits alcooliques et les évapore doucement dans une étuve à 95 degrés environ. Le résidu contenant toute l'urée du sang employé est redissous dans l'eau, puis décomposé par le réactif de Millon (azotite acide de mercure). Les deux gaz qui se dégagent alors, acide carbonique et azote en volumes égaux, sont recueillis sur la pompe pneumatique à mercure, et la quantité de ces gaz indique la proportion d'urée. Ce mode de dosage rigoureux et délicat a été employé par M. Gréhant dans les déterminations dont le détail va suivre.

M. Gréhant a d'abord recherché si, lorsqu'on enlève les reins, c'est-à-dire l'appareil chargé d'excréter, d'éliminer l'urée contenue dans le sang, cette urée s'accumule dans le liquide. Les opérations de *néphrotomie* qu'il a pratiquées lui ont fourni les résultats suivants :

1° Chez un chien de 20 kilogrammes, on recueille du sang de la fémorale, puis on enlève les reins. Trois heures après l'ablation des reins, on prend un échantillon du sang de l'animal, et, vingt-sept heures après, un troisième échantillon. Or, l'analyse de ces sangs y décèle ceci :

100 grammes de sang contenaient :

Avant la néphrotomie.....	0^{gr}.026	d'urée.
Trois heures après.....	0^{gr}.045	—
Vingt-sept heures après.....	0^{gr}.206	—

2° Une autre expérience instituée de la même façon donne pour 100 grammes de sang :

Avant la néphrotomie.....	0^{gr}.0880	d'urée.
Trois heures quarante minutes après...	0^{gr}.0932	—
Vingt et une heures vingt minutes après.	0^{gr}.2518	—
Vingt-sept heures après.....	0^{gr}.2760	—

(1) *Tribune médicale* n° 272 (2 novembre 1873).

Ainsi l'urée s'accumule manifestement dans le sang quand les reins ne peuvent plus l'éliminer au dehors. Donc ce n'est pas dans les reins que se produit l'urée.

M. Gréhant a démontré par d'autres expériences que la quantité d'urée qui s'accumule dans le sang après la néphrotomie est égale à celle que les reins auraient excrétée. Il a fait voir aussi que la ligature des uretères détermine les mêmes phénomènes que l'ablation des reins.

L'ingénieux expérimentateur ne s'est pas contenté de ces résultats. Il a voulu comparer la teneur en urée du sang veineux rénal et celle du sang artériel rénal, c'est-à-dire du sang qui arrive dans le rein et du sang qui sort du rein. Dans une des expériences qu'il a faites à ce sujet, il a vu que :

100 grammes de sang veineux rénal contenaient. $0^{gr}.041$ d'urée.
100 — de sang artériel rénal contenaient. $0^{gr}.052$ —

Le sang, en traversant le rein, a donc perdu de l'urée. Si le rein formait de l'urée, c'est le contraire qui devrait avoir lieu.

En voici encore une nouvelle preuve. Si l'urée qui s'accumule dans le sang, après la ligature des uretères, était formée par les reins, il en résulterait qu'après cette opération le sang veineux rénal renfermerait plus d'urée que le sang artériel. Or, consécutivement à la ligature des uretères, le sang qui sort du rein contient exactement la même quantité d'urée que celui qui entre dans cet organe. Il faut en conclure que l'urée continue à se former dans l'organisme, sans le concours du rein.

Répartition et proportion du fer dans le sang. — M. Boussingault a trouvé que 100 grammes de fibrine desséchée, provenant de sang de vache, contiennent $2^{gr}.1511$ de substances minérales et $0^{gr}.0466$ de fer métallique ; 100 grammes de globules secs contiennent $1^{gr}.325$ de substances minérales et $0^{gr}.350$ de fer ; et 100 grammes d'albumine seche, $8^{gr}.715$ de substances minérales et $0^{gr}.0863$ de fer métallique. Ainsi, les globules contiennent sept fois autant de fer que la fibrine et quatre fois autant que l'albumine.

M. Boussingault a recherché si, en dosant directement et en masse le fer dans le sang, on retomberait sur la quantité obtenue dans l'ensemble des trois dosages distincts qui viennent d'être indiqués.

En répartissant d'après les résultats précédents le fer dans la fibrine, l'albumine et les globules, on obtient les proportions suivantes pour 100 parties de sang :

	Sang d'homme.	Fer.	Sang de vache.	Fer.
Fibrine.....	$0^{gr}.3$	$0^{gr}.00014$	$0^{gr}.4$	$0^{gr}.00019$
Albumine.....	$7^{gr}.0$	$0^{gr}.00604$	$7^{gr}.4$	$0^{gr}.00639$
Globules.....	$12^{gr}.7$	$0^{gr}.04445$	$10^{gr}.5$	$0^{gr}.03675$
Substances minérales.	$1^{gr}.0$	»	$1^{gr}.0$	»
Eau.....	$79^{gr}.0$	»	$80^{gr}.7$	»
	$100^{gr}.0$	$0^{gr}.05063$	$100^{gr}.0$	$0^{gr}.04333$

Par le dosage direct, on trouve :

	Fer.
Dans 100 grammes de sang d'homme.	$0^{gr}.051$
Dans 100 grammes de sang de bœuf.	$0^{gr}.048$

La coïncidence, on le voit, est à peu près parfaite.

Quoi qu'il en soit de l'importance des variations qui surviennent dans la proportion ou la nature des principes immédiats salins ou acides du sang, il faut reconnaître qu'elle le cède, au point de vue pathogénique, à celle des altérations que peuvent subir les matières albuminoïdes de cette humeur. L'altération de ces matières est la vraie cause d'un grand nombre de maladies générales, et particulièrement de celles qu'on nomme infectieuses, comme la fièvre typhoïde, le choléra, etc. Ici le sang est manifestement corrompu, dans sa partie vivante, quelle que soit d'ailleurs l'origine de cette corruption. Mais pour déterminer la nature de ces altérations de la matière albuminoïde du sang, il faudrait d'abord connaître la vraie constitution de celle-ci à l'état normal. Or, c'est ce qu'on ignore toujours et ce qui constitue le

grand *desideratum* de l'hygrologie. Le jour où l'on aura pénétré la constitution chimique et la loi des métamorphoses de l'albumine du sang, on n'aura pas de peine à en caractériser scientifiquement les modifications morbides, et, par suite, à expliquer les troubles plus ou moins redoutables qui en sont la conséquence. Comme je l'ai marqué bien souvent déjà, là est le nœud des difficultés qui arrêtent encore les physiologistes et les pathologistes, là est le problème dont la solution doit préoccuper les chimistes occupés à l'étude des matériaux de la vie. Il y a de quoi tenter l'activité et l'habileté des investigateurs jaloux d'une glorieuse renommée.

Recherches sur quelques points de l'anatomie et de la physiologie des poissons et des crustacés, faites au laboratoire de Concarneau.

Par MM. Rabuteau et F. Papillon.

§ Ier. — Observations sur quelques liquides de l'organisme des poissons, des crustacés et des céphalopodes.

Liquide péritonéal de divers poissons. — On rencontre dans le péritoine des raies un liquide parfois très-abondant. Ce liquide, auquel nous avons trouvé une densité moyenne de 1.021, est neutre et souvent légèrement acide. Les acides nitrique et chlorhydrique n'y déterminent aucune coagulation ni à froid, ni à chaud. Le tannin y produit un trouble blanchâtre assez considérable, qui se rassemble par la chaleur. Ce liquide contient donc une petite quantité d'une matière albuminoïde particulière, laquelle forme une couche peu épaisse à la surface du liquide, lorsqu'on évapore celui-ci au bain-marie.

Ce liquide filtré, abandonné à lui-même, reste inodore pendant un temps d'autant plus long que la température est plus basse. Au bout d'un jour (en mai), il répand une odeur ammoniacale qui rappelle aussi celle de la méthylamine. Traité par le procédé de Leconte, ce liquide fournit une quantité considérable d'azote; ainsi, 25 grammes de ce liquide ont donné jusqu'à 160 centimètres cubes de ce gaz. D'où provient cet azote? Nous avons évaporé le liquide du cinquième au dixième de son volume primitif, et y avons ajouté de l'acide nitrique qui l'a fait prendre en masse cristalline; 315 grammes du liquide ont donné plus de 12 grammes de ces cristaux (180 grammes d'un autre échantillon, traités par l'acide oxalique, ont formé 5gr.2 d'oxalate). Les cristaux obtenus avec l'acide nitrique contiennent une forte proportion d'urée, ainsi que l'ont signalé, il y a quelques années, Stœdeler et Frerichs, et qu'a bien voulu le vérifier M. Wurtz au moyen des produits préparés par nous; mais l'odeur de la méthylamine qu'ils dégagent lorsqu'on les traite par la potasse y atteste la présence d'une autre substance. Bien que nos études sur ce point soient inachevées, nous invoquons dès maintenant, à l'appui de l'existence de cet autre corps, la formation d'un chlorhydrate cristallin, qui s'obtient en traitant les résidus de l'évaporation du liquide par l'acide chlorhydrique liquide. L'urée ne donne pas de chlorhydrate dans de pareilles circonstances, et celui que nous avons préparé laisse dégager, lorsqu'on le traite par la potasse, un gaz *combustible* et doué d'une odeur pénétrante de méthylamine (1).

Le liquide péritonéal de la torpille et du squale présente des réactions à peu près identiques. 9 grammes de liquide de torpille ont fourni 38 centimètres cubes d'azote. Cette proportion, inférieure à celle de la raie, tient probablement à ce que la torpille était à jeun depuis bien longtemps. Le liquide du squale nous a donné des cristaux d'un nitrate déliquescent qui, traité par la potasse, a exhalé une forte odeur de méthylamine.

Autres liquides. — L'analyse d'un certain nombre d'autres humeurs et de parties solides de l'organisme des plagiostomes nous a fait voir qu'elles contiennent, toutes, ces corps à la putréfaction desquels on peut attribuer l'odeur caractéristique des poissons, et que nous considérons comme des mélanges d'urée et d'une *urée composée.* Le liquide péricardique du squale

(1) Nous avons fait l'examen de ces produits avec le concours obligeant de M. Silva.

bouclé est légèrement acide, se trouble par la chaleur, mais non par les acides, et donne, pour 10 grammes, 65 centimètres cubes d'azote. 20 grammes de liquide intestinal d'une raie ont donné 182 centimètres cubes d'azote. La liqueur provenant du lavage des reins de raie dégage aussi, par le réactif Leconte, une abondante proportion de ce gaz. 2 grammes d'urée de raie en donnent 15 centimètres cubes. Enfin, les œufs de raie, traités par la potasse, exhalent une très-forte odeur de méthylamine.

Liquides digestifs. — Le suc gastrique de la raie est d'une grande acidité. Évaporé à siccité au bain-marie, il donne un résidu qui, traité par l'eau, n'est nullement acide. Distillé au bain-marie, il a dégagé des vapeurs dont la condensation a fourni un liquide incolore qui donne, avec le nitrate d'argent, un précipité de chlorure. Il s'est donc dégagé de l'acide chlorhydrique du suc gastrique de la raie. Nous n'y avons pas rencontré d'acide bromhydrique, dont on aurait pu admettre l'existence dans ce liquide. Toutefois, ce suc gastrique renferme du brome à l'état de bromure, ainsi qu'on s'en assure en évaporant plusieurs grammes de suc gastrique avec un peu de potasse pure, incinérant, traitant par l'eau, ajoutant de l'acide azotique renfermant des vapeurs nitreuses, et agitant avec du sulfure de carbone. Traitée par le procédé de Leconte, cette humeur a fourni de l'azote, mais en très-petite quantité : 26 grammes de liquide ont donné 7 centimètres cubes d'azote. 26 grammes de ce suc gastrique contenaient 1^{gr}.05 de matières solides. Le suc pancréatique des mêmes poissons présente une *acidité* constante, comme toutes les autres humeurs de ces animaux.

Sang. — Le sang de pulpe ne donne, au spectroscope, aucune bande d'absorption. Il bleuit légèrement à l'air, et perd sa teinte bleue lorsqu'on y fait passer un courant d'acide carbonique. Si on l'agite de nouveau à l'air, il reprend sa couleur bleue. Le sang de crabe, notamment celui du crabe tourteau, présente des phénomènes identiques. Rien de plus net que ces alternatives de coloration en bleu par l'air et de décoloration par l'acide carbonique. Ces faits sont en contradiction avec ceux que Harless, Schlossberger et d'autres observateurs ont signalés relativement au sang du calmar, de la sèche et de l'élédone. Nous n'avons pu nous procurer ces derniers céphalopodes; mais, pour ce qui regarde le poulpe, le doute ne nous paraît pas possible touchant l'influence colorante de l'air et décolorante de l'acide carbonique.

Le sang du poulpe et celui du crabe offrent deux analogies. Tous deux renferment une matière coagulable que l'acide nitrique, à froid, colore en jaune, et dissout à chaud en produisant un liquide de même couleur. L'acide chlorhydrique dissout cette matière en bleu violet pâle. Nous avons recherché l'urée, dans le sang de crabe, par le procédé Leconte. Dans un premier essai, 59 centimètres cubes de ce liquide, préalablement traités par le sous-acétate de plomb, ont donné 30 centimètres cubes d'azote. Dans une seconde expérience, 77 centimètres cubes de sang, débarrassé de son albumine et évaporé au bain-marie jusqu'au volume de 25 centimètres cubes, ont fourni, par le procédé Leconte, 21 centimètres cubes d'azote.

Nous avons examiné aussi, à plusieurs reprises, le sang du squale et de la raie, et nous y avons rencontré de l'urée en proportion beaucoup plus considérable, c'est-à-dire que nous avons obtenu avec ces humeurs d'énormes quantités d'azote. 85 grammes de sang de squale ayant été évaporés au bain-marie, on reprend le résidu par l'alcool, on évapore à nouveau la solution alcoolique, on reprend le nouveau résidu par l'eau, et l'on traite par l'acétate de plomb. Le produit obtenu donne, par le procédé Leconte, 202 centimètres cubes d'azote.

Cette première partie de nos études est incomplète. Si nous n'avons pu leur donner tout le développement qu'elles comportent, c'est que l'établissement de Concarneau n'offrait pas, au moment où nous les y avons poursuivies, les ressources nécessaires pour les expériences de ce genre. M. Coste, que préoccupe incessamment le développement de tous les genres d'observations biologiques, y a fait construire depuis un laboratoire de chimie où l'on pourra trouver désormais les moyens de reprendre et de poursuivre les travaux de cet ordre. Ainsi agrandi, cet établissement, le plus ancien de ceux qui ont été installés sur le bord de la mer pour les études physiologiques, pourra rivaliser, nous l'espérons, avec ceux que les Allemands, à son imitation, créent aujourd'hui à grands frais sur les côtes d'Italie.

§ II. — Observations touchant l'action de certaines substances toxiques sur les poissons de mer.

Nous avons l'honneur de soumettre à l'Académie les résultats principaux d'un ensemble d'expériences assez nombreuses que nous avons faites au printemps dernier, au laboratoire de Concarneau, touchant l'action de plusieurs alcaloïdes sur les poissons de mer.

On aurait pu croire que peut-être, par suite des conditions spéciales de la vie de ces animaux, ils ne sont pas toujours affectés par les poisons comme le sont les autres vertébrés. Nous avons nettement reconnu qu'en général, et exception faite de quelques particularités assez intéressantes, les poisons organiques, les seuls que nous ayons étudiés, agissent sur les poissons de la même façon que sur les espèces appartenant aux autres groupes du règne animal, ce qui confirme une fois de plus la doctrine de M. Claude Bernard, concernant l'identité fondamentale des actions toxiques élémentaires dans toute la série vivante. Les expériences suivantes démontreront ce que nous venons d'avancer.

Strychnine. — Un certain nombre de petits poissons du poids de 10 à 35 grammes, anguilles, plies, raies, blennies, hippocampes, sont placés ensemble dans 1 litre d'eau de mer tenant en dissolution 2 centigrammes $^1/_2$ de strychnine. Au bout de quatre heures, tous ces animaux sont morts, après avoir présenté des accès convulsifs plus ou moins prononcés. Les convulsions sont particulièrement remarquables chez les plies et chez les raies, qui meurent en état d'opisthotonos.

Nous avons étudié aussi les effets de la strychnine au moyen d'injections sous-cutanées. Voici quelques-uns des faits observés à ce sujet :

Nous injectons, sous la peau d'une raie pesant 46 grammes, 5 centigrammes d'une solution au $^1/_{200}$ de chlorhydrate de strychnine, puis nous la rejetons dans l'eau. Presque immédiatement la queue de l'animal se porte en arrière, ses ailes se replient et s'infléchissent vers la face ventrale, et sa respiration s'arrête. Cette face est plus bleue que d'ordinaire. L'animal éprouve des convulsions spontanées, qu'augmentent les excitations chimiques, électriques et mécaniques. Au bout d'un quart d'heure la respiration revient, mais la raie est toujours recourbée en deux, le dos en dedans, le ventre en dehors, et la queue fortement arquée. Une demi-heure après, la rigidité est encore la même, les mouvements convulsifs sont moins prononcés, la respiration est très-lente. Sept quarts d'heure après l'injection, l'animal est mort.

Une dose moitié moindre de chlorhydrate de strychnine a tué, dans les mêmes conditions et dans le même temps, une sole du poids de 20 grammes.

Nous injectons, sous la peau d'une torpille du poids de 45 grammes, 5 centigrammes d'une solution au $^1/_{200}$ de chlorhydrate de strychnine. L'animal présente d'abord une contracture générale, ce qui ne l'empêche pas de donner, dans l'espace de moins d'un quart d'heure, trois secousses qui se font sentir jusqu'au poignet. La torpille n'éprouve pas de convulsions spontanées, mais, lorsqu'on frappe sur le vase qui la contient, elle se contracte énergiquement. Elle meurt une heure après.

Un autre fait intéressant relatif à l'action de la strychnine, c'est la persistance de l'excitabilité réflexe chez les animaux qui ont reçu ce poison à dose non mortelle. Une roussette de près de 2 kilogrammes, dans la bouche de laquelle nous avions introduit près de 2 centigrammes de strychnine, a présenté pendant une semaine une susceptibilité excessive au toucher.

Morphine. — Les effets de la morphine sur les mêmes animaux sont semblables à ceux que l'on observe en administrant cet alcaloïde aux autres vertébrés. Une injection de 5 centigrammes d'une solution de chlorhydrate de morphine au $^1/_{20}$, pratiquée sous la peau d'une torpille de 45 grammes, détermine, au bout de quelques instants, chez cet animal, la perte de la sensibilité, du mouvement et du *pouvoir électrique*. Au bout d'une heure environ, la torpille est rétablie dans l'état normal. La même injection, faite à une blennie du poids de 30 grammes, l'anesthésie de la même façon, sans la tuer. Une injection moitié moindre sous la carapace d'une crevette du poids de 4 grammes la tue immédiatement.

Thébaïne. — Nous injectons sous la peau d'une blennie, du poids de 40 grammes, 10 centi-

grammes d'une solution au $^1/_{40}$ de chlorhydrate de thébaïne. Au bout de cinq minutes, l'animal s'agite et paraît très-surexcité. Les mouvements respiratoires continuent à s'effectuer. Il n'y a cependant ni convulsions, ni rigidité; au bout de dix minutes, il se couche sur le dos et ne respire plus; au bout de vingt-cinq minutes, l'animal étant en état de mort apparente, on l'ouvre et l'on constate que le cœur bat encore.

Nous avons injecté une quantité, moitié moindre, de la même solution à une petite raie. Au bout de cinq minutes, l'animal s'agite; ses ailes, prises d'une sorte de frisson violent, s'élèvent et s'abaissent alternativement avec rapidité; sa queue se relève aussi, comme dans l'empoisonnement par la strychnine, mais son corps n'est pas rigide. Les battements cardiaques, nettement observables au travers de la peau, continuent à s'effectuer; au bout de dix minutes, la respiration est complétement arrêtée. Cette raie n'a pas changé de couleur; au contraire, la blennie qui a servi à l'expérience précédente, et qui était d'un noir bleuâtre avant l'action du poison, a passé au jaune verdâtre pâle après l'empoisonnement. Est-ce un phénomène consécutif à l'asphyxie ou à quelques modifications des chromoblastes? Nous ne saurions le dire.

La thébaïne a excité de violentes convulsions chez la raie, tandis qu'elle n'en a pas provoqué chez la blennie. Ce fait ne nous a pas étonné, puisque, d'après les expériences de M. Cl. Bernard, ce même alcaloïde est convulsivant chez le chien, et que, d'un autre côté, d'après des expériences de l'un de nous, cette base parfaitement pure peut être prise par l'homme à la dose de 10 centigrammes sans provoquer aucun phénomène d'excitation.

Iodure de tétraméthylammonium. — Nous injectons, sous la peau d'une blennie pesant environ 40 grammes, 10 centigrammes d'une solution au $^1/_{20}$ de ce sel. Au bout de trois ou quatre minutes les mouvements respiratoires de l'animal sont à peu près complétement suspendus ; au bout de douze minutes, la paralysie des nerfs moteurs est totale. L'électricité provoque encore la contraction des muscles. Le cœur mis à découvert bat encore; 1 goutte de la solution déposée sur ce viscère l'arrête presque instantanément, tandis que, auparavant, 1 goutte d'eau de mer n'en a pas ralenti les mouvements. Une demi-heure après le cœur recommence a se contracter; on l'imprègne de 1 nouvelle goutte de la solution toxique et alors il s'arrête pour toujours; cependant les excitations électriques et mécaniques y déterminent encore des contractions, qui cessent aussitôt qu'on retire l'agent excitant. Ces expériences, répétées plusieurs fois par nous, contribuent une fois de plus à établir l'analogie de l'action de l'iodure de tétraméthylammonium avec celle du curare (1).

En terminant, nous signalerons et nous recommanderons à l'attention des physiologistes l'emploi des jeunes raies pour les études relatives à l'action des poisons. Tant que ces animaux n'ont pas atteint un diamètre de 15 à 20 centimètres, ils ont la peau du ventre si transparente qu'on peut suivre avec facilité, à la vue, tous les changements qui surviennent dans leurs poumons, dans leur cœur et dans leurs gros vaisseaux.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 24 novembre 1873. — Développement de polypes et de leur polypier ; par M. Lacaze-Duthiers. — L'Académie a bien voulu, l'été dernier, demander à M. le ministre de la marine mon embarquement à bord du *Narval*, occupé à cette époque à terminer l'hydrographie des côtes de l'Algérie. Mon but, en entreprenant ce voyage, était d'étudier de nouveau les bancs de corail, dont j'avais déjà appris à connaître la richesse en 1860, 1861 et 1862.

Le capitaine de vaisseau Mouchez, bien connu de l'Académie par ses travaux considérables d'hydrographie, désirait depuis longtemps avoir à son bord des hommes s'occupant de recherches scientifiques, afin de voir utiliser les moyens d'étude dont il disposait et les matériaux qu'il pouvait recueillir en faisant de nombreux sondages.

(1) Voir la note publiée par l'un de nous, *Comptes-rendus*, avril 1873.

Un jeune géologue de la Sorbonne, aussi zélé que plein de savoir, M. Velain, avait été embarqué le 1er mai sur le *Narval*. Durant cinq mois, il a pu étudier les côtes de l'Algérie, si difficiles à explorer, car ce n'est qu'en arrivant du côté de la mer que, dans bien des cas, on peut en aborder l'étude, et je puis assurer à l'Académie qu'elle recevra des communications fort intéressantes sur la constitution géologique de nos possessions d'Afrique.

De Gibraltar au cap Négro, en Tunisie, des sondages nombreux ont été faits à des profondeurs diverses, et les produits en ont été recueillis avec grand soin. Ils sont à l'étude en ce moment, et tout porte à croire qu'ils fourniront des données curieuses.

L'histoire de la formation actuelle des fonds coralligènes sera l'objet de communications, résultant d'un travail que je prépare, en commun avec M. Velain.

On va généralement très-vite dans les recherches de zoologie marine à de grandes profondeurs; aussi, après avoir étudié trois années de suite la faune des mers de la Calle et de la Tunisie et l'avoir revue avec des moyens nouveaux, en restant constamment embarqué, cette année, j'espère pouvoir montrer que la proposition suivante de M. Carpenter mérite d'être un peu modifiée. Je vois qu'il dit, dans son travail sur les mers intérieures et les dragages sous-marins :

Le long des côtes d'Afrique, nous ne trouvâmes absolument rien; j'y supplée en donnant la liste des coquilles trouvées à Tunis, par M. Jeffreys.

Pour moi, j'ai trouvé des genres nouveaux et des types très-intéressants dans ces mêmes mers, comme on le verra par des communications ultérieures.

Pendant le voyage que je viens de faire, j'ai eu l'occasion de recueillir des observations dont les résultats, indiqués dans des notes succinctes, semblent n'avoir point été admis en France. J'ai pu vérifier de nouveau la vérité des faits que je vais publier maintenant en détail, et j'ai cru que je devais à l'Académie de lui communiquer d'abord ces résultats.

Je veux parler du développement des polypiers.

Il n'y a pas, dans la science, de travail étendu et suivi sur l'embryogénie des *polypes à polypier*. Presque tous les auteurs qui ont eu pour but l'étude du mode d'accroissement du polypier se sont attachés à prendre, d'un côté, les calyces ou polypiérites paraissant les plus jeunes; de l'autre, ceux qui semblaient les plus complétement développés, et, en cherchant les termes intermédiaires entre ces extrêmes, à déduire, par le passage insensible des uns aux autres, les lois soit de la multiplication des parties, soit du mode d'accroissement général des calyces.

On ne voit pas les zoologistes s'appliquer à reconnaître les premières traces des dépôts du calcaire dans les corps des polypes encore à l'état d'embryons, et à suivre ces premiers nodules inorganiques jusqu'à l'entière constitution du calyce ou polypiérite avec tous ses éléments. En un mot, on a étudié plutôt et plus exclusivement le squelette isolé de l'animal ou le polypier lui-même.

L'un de mes désirs, en allant en Afrique, était de trouver des embryons ainsi que de très-jeunes polypes à polypier et de revoir, pour les vérifier, les théories diverses émises sur l'origine et le mode de croissance des polypiers.

J'ai été assez heureux pour réussir à avoir des embryons ainsi que de très-jeunes polypes, et ce sont les résultats de mes nouvelles observations que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie.

— Remarques sur la faune sud-américaine, accompagnées de détails anatomiques relatifs à quelques-uns de ses types les plus caractéristiques; par M. P. Gervais.

— On procède à l'élection d'un correspondant pour la section de chimie, en remplacement de feu M. Berard, de Montpellier.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant de 44, M. Williamson obtient 44 suffrages. Il est donc nommé à l'unanimité.

L'Académie procède à une seconde élection pour une autre place de correspondant dans la section de chimie, en remplacement de M. Graham.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 45,

M. Zinin obtient..... 36 suffrages.
M. Stass — ..... 7 —
M. Melsens — ..... 1 —

Il y a un bulletin blanc.

— MM. Berthelot, Dumas et Peligot sont choisis au scrutin pour être adjoints à la section de chimie, pour juger le concours du prix de chimie de la fondation Lacaze.

Quoique chimistes tous les trois, il est bon de rappeler que M. Dumas, comme secrétaire perpétuel, n'appartient à aucune section, que M. Peligot fait partie de la section d'agriculture, et M. Berthelot de la section de physique.

— Nouveau scrutin pour adjoindre maintenant à la section de médecine et de chirurgie, trois membres pour juger le concours du prix de physiologie de la fondation du même feu Lacaze. — MM. Milne-Edwards, Ch. Robin, de Lacaze-Duthiers réunissent le plus de suffrages, et sont nommés juges de ce concours.

On sait que chacun de ses prix est de 10,000 francs.

— Sur quelques phénomènes d'illumination; par M. A. Lallemand.

— Observations relatives à l'accroissement de volume de l'eau au-dessous de quatre degrés, à propos d'une note de M. Piarron de Mondesir; par M. F. Hément.

— M. Collardeau-Vacher adresse une note accompagnée de pièces justificatives, et portant pour titre : *De l'Aréomètre de Baumé et des densités correspondant à ses divers degrés*, d'après le manuscrit de Gay-Lussac.

— M. Ch. Tellier informe l'Académie qu'il vient d'organiser des expériences permanentes pour la conservation de la viande fraîche par l'application du froid (c'est le moment) : il sollicite la nomination d'une commission pour examiner les résultats obtenus.— Il n'y a pas besoin d'académiciens pour cela, et, dans tous les cas, c'est plutôt la mission de la Société d'encouragement.

— M. E. Baudelot prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats à la place laissée vacante dans la section de médecine et chirurgie, par le décès de M. Nélaton.

— M. le Secrétaire perpétuel communique à l'Académie une lettre qui lui est adressée par M. Poey, sur les rapports entre les taches solaires et les ouragans des Antilles, de l'Atlantique nord et de l'Océan indien sud; M. Elie de Beaumont donne lecture des passages de cette lettre.

— Observations à propos d'une note récente de M. Reye, sur les analogies qui existent entre les taches solaires et les tourbillons de notre amosphère. Lettre de M. Marie-Davy à M. Faye.

— Note sur les cyclones terrestres et les cyclones solaires; par M. H. de Parville. — Voici en quels termes l'auteur développe lui-même sa théorie :

« Il s'agit de savoir si, oui ou non, les cyclones, tournades, trombes, ouragans sont un mouvement ascendant ou descendant. M. Faye, qui considère les taches du soleil comme des tourbillons descendants, admet, par analogie, que les cyclones terrestres sont de même descendants. L'air descendrait des hautes régions pour alimenter le mouvement gyratoire du météore. M. le docteur Reye et la plupart des météorologistes pensent, au contraire, que dans ces phénomènes l'air est appelé à la surface et projeté violemment dans la verticale par un puissant mouvement tourbillonnaire.

Il ne nous semble pas qu'il puisse y avoir le moindre doute possible sur le sens du mouvement dans les tourbillons. En effet, il est facile de démontrer que tout cyclone est ascendant ou descendant selon le sens de sa gyration. Tout tourbillon qui tourne en sens inverse des aiguilles d'une montre est forcément ascendant; tout tourbillon qui tourne dans le sens des aiguilles d'une montre est descendant.

Si l'air effectivement s'élève sur un point au large de l'Océan, il se produit un vide partiel et l'air extérieur tend à affluer dans tous les sens. L'afflux venant du Sud, ayant dans le sens des parallèles une vitesse plus grande, dévie à l'Ouest; l'afflux Nord, ayant au contraire une vitesse réduite, dévie à l'Est; de là formation d'un couple qui tend à faire tourner la masse d'air intermédiaire de gauche à droite. Si, au contraire, le courant d'air générateur

du phénomène était descendant, les afflux qui déboucheraient de l'orifice de sortie seraient déviés progressivement l'un vers l'Est, l'autre vers l'Ouest, et donneraient lieu à une gyration de droite à gauche. Ainsi le sens de la rotation fixe le sens du mouvement dans la verticale.

Dans notre hémisphère, les tournades des Açores, les ouragans des Antilles ayant un mouvement gyratoire bien déterminé dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, il faut bien en conclure que le mouvement de l'air dans les cyclones est ascendant. Au surplus, le baromètre baisse notablement avant la génération du météore; c'est donc bien que les vitesses de l'air sont ascendantes; autrement l'instrument monterait inévitablement.

Il est vraisemblable que les tournades, *tornados* des Espagnols, très-communes dans les parages des Açores, prennent naissance par suite de l'élévation de temp érature de l'air au-dessus de ces îles; le sol surchauffé produit un courant ascendant qui appelle des afflux inverses de direction, et le cyclone se forme. De même, la rencontre des moussons sous l'équateur engendre les ouragans de la zone des calmes, et le sol dénudé de certaines îles des Antilles les cyclones dont on connaît les violents effets.

On ne saurait être aussi affirmatif en ce qui concerne le sens du mouvement dans les trombes; ces météores n'ont plus, en effet, de rotation bien définie; on en a observé tournant directement, tandis que d'autres tournent dans le sens opposé.

Si l'on veut passer maintenant des taches solaires aux cyclones terrestres, on peut facilement établir l'analyse des deux phénomènes. Les taches solaires sont distribuées autour de l'équateur entre 10 et 30 degrés de latitude ; les tourbillons qui les constituent tournent en sens inverse des aiguilles d'une montre, ils résultent évidemment de deux courants déviés, l'un équatorial, l'autre polaire; le courant descendant qui est la cause effective du tourbillon, en débouchant dans les basses régions du soleil, doit y engendrer un tourbillon à sens divers. Il est évident que le mouvement étant descendant, si l'on pouvait placer dans l'axe un baromètre, on verrait l'instrument monter.

Or, sur terre, on observe des faits très-analogues. L'alisé qui s'élève à l'équateur engendre dans les hautes régions un vent de retour, l'air entraîné commence à retomber depuis la latitude de 10 degrés jusqu'à celle de 30 degrés ; il doit se former dans cette zone comme dans le soleil des cyclones superficiels, des taches invisibles qui viennent s'abattre sur le sol. Et, en effet, la pression barométrique atteint un maximum prononcé sous cette latitude. De plus, il se manifeste un mouvement gyratoire très-étendu à sens direct. Le tourbillon des hautes régions se traduit à la surface de la terre par un mouvement tournant de grande longitude, parce que la masse d'air descendant vers 30 degrés est elle-même considérable.

Ce mouvement gyratoire est d'autant plus lent que le rayon du cyclone est plus grand. Les marins le connaissent tous. C'est celui qui engendre la grande circulation que l'on retrouve dans chaque bassin de chaque océan. Le vent est ouest à 45 degrés, puis nord, nord-est, est, sud et sud-ouest, pour revenir à l'ouest. De même il existe dans les hautes latitudes un mouvement tournant à composante verticale et à sens inverse; par conséquent, c'est la circulation polaire représentée également à partir de 45 degrés par les vents d'ouest, de sud-ouest de nos climats, et de nord-ouest du continent américain.

Ces considérations sont développées avec preuves à l'appui dans notre mémoire. Il est une seule objection qui pourrait se présenter à l'esprit et pour laquelle il ne nous est pas permis, par conséquent, de passer outre. Si l'alisé de retour existe sur la terre, existe-t-il bien sur le soleil et a-t-on le droit de pousser les analogies jusqu'à ce point? Les astronomes ont répondu jusqu'ici par la négative. Leur raisonnement n'est que spécieux. En effet, avance-t-on, des gaz solaires qui s'élèveraient à la périphérie équatoriale comme nos alisés, auraient la vitesse de rotation dans le sens des parallèles, propre aux basses régions, et ils paraîtraient s'avancer en sens inverse de la rotation générale; puis ces courants gazeux ayant puisé de la vitesse, et retournant ensuite du côté des pôles et en traversant des parallèles moindres, paraîtraient marcher dans le sens de la rotation de plus en plus vite; en d'autres termes, la « vitesse angulaire de rotation » devrait aller croissant de l'équateur vers les parallèles; or, elle va en diminuant : la conclusion s'ensuit. Cette argumentation est entachée d'erreur. On ne mesure la vitesse angulaire de rotation que par l'observation des taches, et en admettant un courant alisé de retour les faits resteraient conformes à ce que l'on voit. Quelle que soit

la vitesse propre des gaz sur l'équateur, tout afflux vers un parallèle moyen déviera dans le sens de la rotation, tout afflux d'un parallèle moyen vers l'équateur déviera en sens inverse; de là un couple dont toute la force vive sera uniquement employée à faire tourner la masse intermédiaire. Donc, la vitesse de transport de la tache sera à très-peu près celle du parallèle sur lequel elle se trouve et sera très-peu influencée par le courant de retour. Les vitesses angulaires iront ainsi croissant des parallèles à l'équateur, conformément aux faits d'observation.

Nous nous proposons de déduire de ces considérations nouvelles plusieurs conséquences qui, nous l'espérons, ne seront pas sans présenter quelque importance pour la météorologie. »

— Orbite apparent et période de révolution de l'étoile double ξ de la Grande-Ourse ; par M. Flammarion.

— Sur la décharge des conducteurs-électrisés. Note de M. J. Moutier, présentée par H. Deville.

— Sur l'état variable des courants voltaïques. Réponse de M. Blaserna à M. Cazin.

— Application du phosphate d'ammoniaque et de la baryte à l'épuration des produits sucrés. Note de M. P. Lagrange. — Nous ne ferons aucun extrait de ce mémoire, devant le publier *in extenso* dans une prochaine livraison, d'après le désir de l'auteur.

— Sur l'action physiologique et thérapeutique du chlorhydrate d'amylamine; par M. Dujardin-Beaumetz. M. A. Wurtz ayant pensé que l'amylamine devait avoir une action plus énergique que la triméthylamine et m'ayant fortement engagé a étudier l'action de l'amylamine sur l'économie, j'ai fait sur cette substance une étude dont je soumets les premières expériences à l'Académie.

Je me suis servi du chlorhydrate d'amylamine ($C^5H^{14}AzCl$), corps parfaitement défini, et qui cristallise en écailles incolores.

Si l'on compare l'action physiologique du chlorhydrate de triméthylamine à celle du chlorhydrate d'amylamine, on voit que ce dernier, s'il ne possède pas l'action sédative et calmante sur le système nerveux que possède la triméthylamine, jouit du moins d'une action beaucoup plus marquée sur le pouls et sur la température, et que son action toxique est beaucoup plus considérable que celle du chlorhydrate de triméthylamine, de même que celle du chlorhydrate d'ammoniaque.

— M. le général Morin présente un mémoire anglais intitulé : *On the construction of Hospitals*, dans lequel l'auteur, M. Douglas Galton, discute avec une grande autorité toutes les conditions d'établissement des hôpitaux.

Séance du 1er décembre. — M. le Président annonce à l'Académie la perte qu'elle vient de faire dans la personne de M. A. de La Rive, l'un de ses associés étrangers, décédé à Marseille, le 27 novembre 1873, en se rendant de Genève à Cannes. Cette douloureuse nouvelle est transmise à l'Académie par une lettre du fils de l'illustre physicien, M. William de la Rive, adressée à M. le Secrétaire perpétuel. M. Auguste de La Rive, dit M. Dumas, avait vu dans sa jeunesse son digne père mettre une singulière ardeur à reproduire, à populariser, à commenter les découvertes d'Ampère sur l'électricité dynamique; il s'était ainsi préparé naturellement à se dévouer, lui-même, à l'étude de l'électricité. Cette branche de la science l'a occupé, en effet, pendant toute sa vie : le Traité qu'il a publié, les *Archives de l'électricité* qu'il a fondées et dirigées, témoignent de la vaste connaissance qu'il en avait acquise; ses travaux originaux sur cette matière difficile, nombreux et variés, montrent qu'il savait saisir en géomètre le principe fondamental des théories et qu'il possédait en expérimentateur consommé l'art délicat d'en fournir la démonstration. Il a montré, le premier, qu'à l'aide de dissolutions alcalines on peut argenter et dorer solidement le laiton par des moyens galvaniques, et il a fixé ainsi le principe qui sert de base à la grande industrie à laquelle Elkington, Ruolz et Christofle ont, plus tard, attaché leurs noms.

L'étude des phénomènes observés pendant l'apparition des aurores boréales et leur relation avec les propriétés que manifestent, sous l'influence de l'aimant, les flammes de l'arc voltaïque, ou l'étincelle électrique éclatant dans les fluides élastiques raréfiés, ont conduit

M. A. de La Rive à enrichir la physique de brillantes expériences et à poser les fondements d'une théorie des aurores polaires.

— M. Resal présente le *Cours de mécanique appliquée aux machines* de J. V. Poncelet, publié par les soins de madame veuve Poncelet, sous la direction de M. Kretz, ingénieur en chef des manufactures de l'État. — 1 vol. in-8°, chez Gauthier-Villars.

— Sur les trombes terrestres et solaires, par M. Faye. — M. Faye, à propos des critiques récentes qui ont été faites à sa théorie des taches solaires assimilées à de véritables trombes descendantes, revient de nouveau sur la question. Les météorologistes s'accordent à considérer l'air comme ayant dans les trombes un mouvement ascendant.

M. Faye maintient que dans les trombes l'air ne peut avoir aucun mouvement descendant. L'alimentation a lieu par en haut et non par en bas. Le savant astronome commence par emprunter à l'ouvrage de ses contradicteurs, M. le docteur Reyé, la description et le dessin des trombes. On sait que le phénomène acquiert souvent une puissance extraordinaire : il ravage tout sur son passage, brise les arbres, détruit les maisons, vide les étangs, etc. La trombe est un outil qui renverse tous les obstacles qui s'opposent à sa marche. Cette énorme tarière gazeuse saisit et tord ce qui se trouve à sa portée avec une puissance extraordinaire. Le diamètre de la trombe varie entre quelques pieds jusqu'à plus de cent pieds à la base; sa hauteur dépasse quelquefois mille pieds. Elle descend du nuage jusqu'au sol, se relève pour redescendre quelquefois plus loin et promener ainsi sa trompe sur les mers ou les continents.

Le docteur Reyé signale, d'après Œrsted ou M. Moxevell, des trombes qui ont ravagé de grandes étendues de pays. En France, on n'a pas oublié la fameuse trombe qui passa sur le village de Chatenay, le 18 juin 1839, et rompit près de leur base des ormes ayant 1 mètre 50 de circonférence. En 1841, la trombe qui ravagea la ville de Courthenon (Vaucluse) renversa un pan du rempart ayant 12 mètres de long sur 8 mètres de haut et 1 mètre d'épaisseur. Une grande partie des matériaux furent transportés de l'autre côté de la Seille, à la distance de 8 mètres environ.

D'après Peltier, sur 137 trombes qu'il a relevées, 33 ont eu lieu au milieu du calme, 25 n'ont pas montré de mouvement gyratoire, 37 présentèrent ce mouvement.

M. Faye ne conçoit pas comment un phénomène aussi puissant aurait seulement pour point de départ une élévation anormale de température. Une température élevée sur des plaines, dans le désert, amène uniquement le phénomène du mirage. L'air s'échauffe inégalement et, s'il y a quelques courants produits, l'équilibre doit bientôt se rétablir. Au lieu de cela, les météorologistes admettent qu'une fois l'équilibre rompu par une élévation anormale de température, il se produit en un certain point un courant ascendant, et tout l'air affluent autour vient bénévolement passer par la même trouée et s'élever jusqu'aux nuages. On le comprendrait encore à la rigueur, si la trombe restait en place; mais elle circule en général poussée par un vent très-appréciable. L'air pousserait donc la complaisance jusqu'à venir chercher, pendant cette promenade, l'ouverture même de la trombe en voie de formation? Enfin, comment admettre que ces afflux ascendants s'élèvent ainsi par suite d'une aussi faible cause jusqu'à des hauteurs de 1,500 pieds?

Au contraire, tout devient simple si l'on admet, avec M. Faye, que l'alimentation de la trombe se fasse par en haut. De même que deux filets liquides d'inégale vitesse engendrent un tourbillon au milieu d'un fleuve, de même deux courants d'air d'inégale vitesse à hauteur de nuages engendreront un tourbillon; dans le premier cas, on voit le tourbillon appeler l'eau et l'entraîner jusqu'au fond de la rivière; de même pour l'air, les masses gazeuses en tourbillonnant viendront épuiser sur le sol toutes leurs forces vives et déterminer ces phénomènes si violents par leur intensité que décrivent les observateurs. L'air affluant par en haut, il est facile de concevoir que la trombe puisse conserver de la force, malgré la dépense énorme qu'elle fait pour vaincre les résistances qu'elle trouve sur sa route.

M. le général Morin rappelle, à ce propos, qu'il a eu l'occasion autrefois, comme pontonnier, d'observer des tourbillons engendrés dans des conditions analogues sur les bords du Rhin, aux environs de Strasbourg. Pour défendre la rive contre les eaux, les ingénieurs

des ponts et chaussées avaient établi des épis, des fascines. La vitesse du courant étant naturellement entravée par ces obstacles, il en résulta des tourbillons le long des rives. On voyait nettement les eaux s'engouffrer dans ces entonnoirs. Les mariniers du Rhin les connaissaient bien. Les petites nacelles dont ils faisaient usage pour aller chercher des légumes à Strasbourg ne pouvaient pas résister à l'entraînement de ces tourbillons. Quand l'une d'elles passait trop près, elle était entraînée et disparaissait dans le gouffre. Canot et homme plongeaient verticalement dans l'entonnoir; aucun effort, si vigoureux qu'il fût, ne pouvait résister à la puissance attractive du tourbillon. L'eau se précipitait jusqu'au fond en créant un contre-courant de retour. Les bons nageurs se laissaient aller et cédaient à la force du tourbillon ; puis, transportés au fond, ils nageaient horizontalement jusqu'à ce qu'ils fussent sortis de sa zone d'action.

M. le général Morin ajoute que la vitesse du courant est dans le Rhin, dans tout le parcours depuis Bâle jusqu'à Strabourg, inférieure à celle qui devait exister d'après la différence d'altitude. Il pense que le ralentissement est précisément dû à l'absorption de la force par ces nombreux tourbillons; il dépense tant de force vive que la vitesse du courant doit en être influencée. Les trombes de M. Faye seraient de tous points comparables à ces phénomènes gyratoires si nettement observés sur les bords du Rhin.

— Septième note sur le guano ; par M. E. Chevreul. — Dans cette note, dit l'auteur, je me propose de faire connaître un sel formé d'*acide phosphorique, d'ammoniaque, de potasse et d'eau*, que je n'avais point encore rencontré dans les guanos dont j'ai parlé sous la désignation des nos 4, 5, 6, et en outre quelques faits relatifs à l'*acide avique* et à un autre *acide volatil* dont l'odeur se rapproche de l'acide phocénique.

— Double réfraction. Direction des mouvements vibratoires des rayons réfractés dans les cristaux unaxes; par M. Abria.

— Étude analytique et expérimentale des interférences de rayons elliptiques ; par M. Croullebois.

— Sur l'emploi des tuyaux de plomb pour la conduite des eaux potables; par M. E. de Laval. — Voici ce que le *Compte-rendu* extrait de la note de l'auteur :

« ..... De la divergence des opinions émises sur la question de l'emploi des tuyaux de plomb pour la conduite des eaux potables, il me paraît impossible de conclure à l'innocuité du plomb. Tout au plus pourrait-on prétendre que cette question a été jusqu'ici imparfaitement connue, et que les faits contradictoires qui ont été signalés sont dus à des circonstances spéciales qui peuvent en faire concevoir les variations. Mais il faut reconnaître que, si le mal n'existe pas à l'état permanent, il est au moins possible, et qu'il serait utile de prendre des mesures pour faire disparaître le danger. »

— Sur les diverses conditions dans lesquelles le plomb est attaqué par l'eau; par Ad. Bobierre. — Cette note, qui devait passer plus tôt, a été retardée par le *Compte-rendu*, et, comme nous l'avons reçue en même temps que l'Académie, elle a paru dans notre numéro de décembre à la séance du 24 novembre, époque où elle devait être publiée par le *Compte-rendu*. Nous y renvoyons donc nos lecteurs.

— M. Champouillon croit devoir dire son mot sur l'emploi des tuyaux de plomb, tant il est vrai que lorsqu'on a commencé à écrire à l'Académie, on ne peut plus s'en passer. M. Champouillon ne fait que répéter ce que l'on a dit avant lui.

« Les eaux potables, dit-il, qui alimentent les casernes de Paris contenant de 15 à 60 centigrammes de principes salins en dissolution, il est naturel que le personnel de la garnison n'ait jamais offert un exemple d'intoxication saturnine. »

— MM. Pelouze et Audouin, en réponse à une note de M. Colladon, se contentent d'écrire ces simples lignes : « Les dernières observations de M. Colladon confirmant pleinement notre manière de voir, nous ne poursuivrons pas cette discussion devant l'Académie. »

— Sur les pigeons voyageurs revenus à Paris pendant le siége ; par M. W. Fonvielle. — L'auteur, en s'appuyant sur des documents officiels, montre qu'on a beaucoup exagéré la portée réelle des services rendus par les 73 pigeons rentrés, au moins en ce qui concerne la correspondance officielle. Le nombre des courriers aériens qui ont pu exercer une influence utile sur le mouvement des armées de défense doit être réduit de 76 à 16, si l'on défalque :

1° les arrivées de septembre, époque d'installation du service; 2° les pigeons égarés ; 3° les dépêches expédiées en double ou triple.

Le nombre des ballons ayant fourni des pigeons de retour doit être réduit à 20, dont l'auteur donne la nomenclature; 43 ballons ont été inutiles à ce service. Parmi les 20 ballons utiles à la correspondance aérienne, 3 avaient été lancés en septembre; 7 n'ont fourni qu'un seul pigeon.

Le ballon qui a fourni le plus de pigeons utiles est le *Général-Uhrich*, qui en avait emporté 36, sur lesquels 14 sont revenus. Ce ballon, parti le 14 novembre à onze heures du soir, est resté en l'air toute la nuit et n'a fait sa descente qu'à huit heures du matin. En cinq heures, il n'avait fait que 23 kilomètres, parce qu'il s'était trouvé ballotté entre deux courants de sens contraire. C'est grâce au patriotisme des habitants de Luzarches et des aréonautes qu'il a pu être soustrait à l'ennemi.

— Note sur les mœurs du phylloxera; par M. Cornu. — Onze pages pleines, autant qu'à un académicien. Il est vrai que M. Cornu est délégué de l'Académie.

— M. A. Dumont écrit que jusqu'à ce jour les insecticides n'ont donné aucun résultat, et que seule la submersion des vignes a eu de l'efficacité. — Alors, confiance! confiance! et submergeons! submergeons!

— MM. La Bretonnière et C. Croissant adressent un Mémoire concernant des matières colorantes artificielles, auxquelles ils donnent le nom de sulfures organiques.

Pas un mot de plus; il est vrai que M. Cornu a pris toute la place pour les mœurs du phylloxera.

— Sur un théorème de mécanique céleste; par M. F. Siacci.

— Note sur le magnétisme ; par M. Trève.

— De la différence d'action physiologique des courants induits, selon la nature du fil métallique formant la bobine induite. Note de M. Onimus, présentée par M. Edm. Becquerel.

— Sur les éléments conjonctifs de la moelle épinière. Note de M. L. Raunier, présentée par M. Cl. Bernard.

— Sur l'*Anthracothérium* découvert par M. Bertrand à Saint-Menoux (Allier); par M. A. Gaudry.

— Observations d'étoiles filantes pendant la nuit du 12 au 13 novembre; par M. Chapelas.

Séance du 8 décembre. — M. le Président annonce à l'Académie la perte douloureuse qu'elle vient de faire dans la personne de M. Cl. Gay, membre de la section de botanique, décédé à Deffends (Var), le 29 novembre 1873.

Voici la note que consacre la *Biographie des contemporains* à l'académicien qui vient de mourir :

« M. Claude Gay, botaniste et voyageur français, membre de l'Institut, né à Draguignan, le 18 mars 1800, vint à Paris assister aux cours du Muséum, et se prépara, par l'étude de la zoologie et d'autres sciences accessoires aux voyages qu'il projetait. Après une première excursion dans la Grèce, l'Orient et l'Asie-Mineure, il partit, en 1828, pour le Chili, et explora pendant près de quinze ans toutes les régions de l'Amérique du Sud. Il revint en France, en 1842, riche de notes et de dessins innombrables. La réputation acquise par ce patient investigateur lui valut, dès 1833, la croix d'honneur, et au mois de mai 1856, la succession de M. Mirbel à l'Académie des sciences, dans la section de botanique. »

M. Gay est auteur d'un immense travail écrit en espagnol, ne formant pas moins de trente volumes, y compris deux atlas in-folios de 333 planches, dont il a présenté lui-même le dernier volume à l'Académie dans sa séance du 21 avril dernier, et qui a pour titre : *Histoire physique et politique du Chili* (voir *Moniteur scientifique*, mai 1873). — M. Gay était un des hommes les plus savants de la section de botanique. Sa succession paraît devoir échoir soit à M. Baillon ou à M. Chatin.

— M. Trécul, dans un long travail, bat en brèche le dernier travail de M. Pasteur sur la levûre de bière. Les deux savants sont plus loin que jamais de s'entendre. Nous laisserons à M. Ch. Blondeau, notre collaborateur si versé dans ces questions, le soin de décider où est

la vérité, si la vérité peut toutefois sortir des ballons de M. Pasteur et du microscope de M. Trécul.

— M. P.-A. Favre, qui a consacré trente ans aux études calorimétriques, demande à concourir aux prix fondés par M. Lacaze. — Personne ne contestera la prétention de M. Favre; il a droit, selon nous, 1° à un des prix, et 2° à un fauteuil dans la prochaine vacance qui se présentera soit en physique ou en chimie, — mais que cette vacance ait lieu le plus tard possible, car il nous semble que l'Académie est bien éprouvée depuis quelque temps.

— M. le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte douloureuse qu'elle vient de faire dans la personne de M. C.-F. Naumann, correspondant de la section de minéralogie, décédé à Dresde le 4 décembre 1873.

— Sur les inclusions vitreuses renfermées dans les feldspaths des laves de Santorin; par M. Fouqué.

— Détermination du rapport des deux chaleurs spécifiques par la compression d'une masse limitée de gaz; par M. E.-H. Amagat.

— Essai sur la distribution géographique des populations primitives dans le département de l'Oise; par M. R. Guérin.

— Suite des mœurs sur le Phylloxera; par M. M. Cornu.

— M. A. Commaille adresse une note sur la cause de la constance de la chaleur solaire.

— M. le Secrétaire perpétuel donne lecture d'une lettre de M. A. Poey, concernant les « rapports entre les taches solaires, les orages à Paris et à Fécamp, les tempêtes et les coups de vent dans l'Atlantique nord. »

— Note préliminaire sur les éléments existants dans le soleil; par M. N. Lockyer. Ce mémoire de l'illustre astronome et la discussion qui a suivi ont été analysés par M. de Parville dans le *Journal officiel* du 11 décembre. L'abondance des matières nous force à y renvoyer nos lecteurs, ainsi qu'aux *Comptes-rendus*. — Toutes ces discussions et suppositions s'éloignent d'ailleurs un peu trop du caractère positif de notre journal.

— Un mémoire d'analyse mathématique; par M. Ménabréa.

— Observations des étoiles filantes de novembre; par M. Wolff.

— Nouvelles observations de la comète périodique de M. Faye, et découvertes et observations de vingt nébuleuses, faites à l'observatoire de Marseille. Lettre de M. E. Stephan à M. Le Verrier.

— Sur le mouvement d'un fil élastique dont une extrémité est animée d'un mouvement vibratoire. Quatrième note de M. E. Marcadier.

— Observations touchant l'action de certaines substances toxiques sur les poissons de mer; par MM. A. Rabuteau et F. Papillon. — Nous publions cette note *in extenso* avec la précédente.

— Sur la cellule embryogène de l'œuf des poissons osseux; par M. Balbiani.

— De la chronologie du follicule dentaire chez les mammifères. Deuxième note par MM. E. Magitot et Ch. Legros. — L'ensemble du travail des auteurs a paru dans le *Journal de l'anatomie et de la physiologie*, numéro de septembre. M. Mathias Duval analyse avec beaucoup d'éloges ce travail remarquable dans le *Mouvement médical* du 13 décembre dernier, n° 50 de la nouvelle série.

— Expériences sur l'emploi de la galvanocaustie dans les opérations chirurgicales; par MM. Ch. Legros et Onimus.

— Sur les marnes à huîtres de Fresnes-lès-Rungis (Seine); par M. Stan. Meunier.

— Observation d'un bolide à Versailles, le 3 décembre 1873; par M. Martin de Brettes.

— Nouvelle analyse de l'eau de la fontaine Saint-Thiébaut, à Nancy; par M. Guyot.

— Études sur divers combustibles du bassin de Donetz et Toula (Russie). Analyses et détermination calorimétriques. Note de MM. A. Scheurer-Kestner et Ch. Meunier-Delfus, présentée par M. Balard.

— Comité secret à cinq heures et demie.

Séance du 15 décembre. — Sur les lois de l'aimantation de l'acier par les courants; par M. Jamin.

— Réponse à la Note lue par M. Trécul, dans la séance du 8 novembre; par M. Pasteur. Voici la péroraison chaleureuse de l'illustre et convaincu académicien :

« Que l'Académie me permette une dernière réflexion. Il faut avouer que mes contradicteurs ont été vraiment bien malencontreux, de prendre occasion de ma lecture sur les maladies de la bière pour renouveler cette discussion. Comment n'ont-ils pas compris que mon procédé de fabrication de la bière inaltérable ne pourrait exister si le moût de bière pouvait donner au contact de l'air toutes les transformations qu'ils annoncent? Et puis, ce travail sur la bière, fondé tout entier sur la découverte et la connaissance des propriétés de quelques êtres microscopiques, est-ce qu'il n'est pas venu à la suite de mes études sur le vinaigre, sur les propriétés du *Mycoderma aceti*, sur le procédé nouveau d'acétification que j'ai fait connaître? Ce dernier travail n'a-t-il pas eu pour suite mes études sur les causes des maladies des vins et des moyens de les prévenir, toujours fondées sur la découverte et la connaissance d'êtres microscopiques non spontanés? Ces dernières recherches n'ont-elles pas été suivies de la découverte d'un moyen préventif de la maladie des vers à soie, déduit également de l'étude d'organismes microscopiques non spontanés?

« Est-ce que toutes les recherches auxquelles je me suis livré depuis dix-sept ans ne sont pas, malgré les efforts qu'elles m'ont coûtés, le produit des mêmes idées, des mêmes principes, poussés, par un travail incessant, dans des conséquences toujours nouvelles? La meilleure preuve qu'un observateur est dans la vérité, c'est la fécondité non interrompue de ses travaux. »

— Recherches sur de nouveaux dérivés du butyle; par A. Cahours.

— De la propagation du Phylloxera; par M. H. Marès. — Voici le début de ce mémoire qui n'apprendra pas encore grand chose aux viticulteurs.

« Les travaux dont l'étude du Phylloxera a été l'objet, depuis plus de cinq ans, démontrent que cet insecte est nuisible à la vigne et qu'il est un de ses parasites les plus dangereux. Il fait pourrir les racines des ceps sur lesquels il se développe et, sous cette influence, au bout d'un temps variable, tantôt court, tantôt long, la plante, à l'état de culture, s'étiole et finit même par mourir. » Trois pages encore des mêmes nouveautés et la promesse de l'auteur de revenir sur ce sujet et de le traiter à fond.

— Rapport sur un Mémoire de M. Douglas Gatton intitulé : *On the construction of hospitals.*

— Evaluation, en unités mécaniques, de la quantité d'électricité que produit un élément de pile. Note de M. Branly, présentée par M. Desains.

— Hibernation du Phylloxera des racines et des feuilles; par M. Max. Cornu, délégué de l'Académie. Sept pages.

— Action de la terre volcanique de la solfatare de Pouzzoles sur les maladies de la vigne; par M. S. de Luca. — Il résulte des expériences de l'auteur que la terre de la solfatare des Pouzzoles, par sa porosité et par les éléments qu'elle contient (elle contient du soufre, sous forme cristalline et en petites agglomérations amorphes quelques traces de sulfures d'arsenic et des matières volcaniques poreuses, formées pour la plus grande partie de silicates et de trachytes décomposés. Note de l'auteur du 10 février 1873. Voir les *Comptes-rendus*), agit avantageusement sur les vignobles, en détruisant ou éloignant les insectes, en rendant la végétation plus vigoureuse, en augmentant le produit en raisin, et en fournissant à la terre les éléments nécessaires à la végétation de la vigne. »

— Des eaux de puits en général, et de celles de la ville de Beauvais en particulier, au point de vue de l'hygiène publique; par M. E. Decaisne. — L'auteur fait un triste tableau de ces eaux qui contiennent jusqu'à 72 centigrammes de sels de chaux par litre d'eau, tandis que les eaux de l'Ourcq et d'Arcueil, qui sont incrustantes, ne donnent que 30 et 40 centigrammes. Elle ne dissout pas le savon et cuit difficilement les légumes.

— Un Mémoire de M. Maurice Lévy (Analyse mathématique).

— Sur les étoiles filantes de décembre. Note de M. F. Tisserand présentée; par M. Le Verrier.

— Nouveau comité secret à cinq heures.

Séance du 22 décembre. — Une nouvelle discussion s'engage entre M. Trécul

et M. Pasteur, comme toujours les deux auteurs tournent dans le même cercle et gardent leurs positions respectives.

— Sur la déperdition du magnétisme ; par M. Jamin. — « Coulomb a démontré qu'un aimant chauffé successivement à des températures croissantes ne garde après son refroidissement qu'une portion de moins en moins grande de son aimantation première. L'opinion générale est qu'à chaque température t, l'acier prend une aimantation déterminée de moins en moins grande quand t augmente et qu'il la garde en se refroidissant. Cela n'est pas exact, les phénomènes sont en réalité plus complexes et plus curieux, comme je vais l'expliquer.

Je prends un barreau préalablement trempé : formé d'un acier riche en carbone, je le fais revenir à l'étuve au milieu d'un bain de sable, jusqu'à lui donner la teinte bleue des ressorts; je l'introduis rapidement dans une bobine de fils électriques parcourus par un courant de 20 éléments, et, par des chalumeaux convenablement dirigés, j'empêche, ou, tout au moins, je ralentis le refroidissement de l'appareil. L'acier prend une aimantation totale un peu moindre que s'il était froid. Alors je romps le circuit, et je mesure tout aussitôt la force d'arrachement d'un contact d'épreuve placé à l'extrémité, c'est-à-dire l'aimantation rémanente.

Non-seulement l'acier s'aimante à chaud dans ces circonstances, mais son aimantation rémanente est beaucoup plus considérable que celle qu'il sera capable de garder quand il sera refroidi, elle est égale à 109 grammes au lieu de 54; il n'est donc pas exact de dire que la force coercitive ait diminué avec l'échauffement, c'est le contraire qui a lieu.

Mais, si l'on recommence la mesure de la force d'arrachement de minute en minute, on reconnaît qu'elle décroît, d'abord très-rapidement, ensuite moins vite, et qu'au bout d'un quart d'heure tout a disparu. »

— Recherches sur les composés oxygénés de l'azote; leur stabilité et leurs transformations réciproques ; par M. Berthelot. — J'ai entrepris, dit l'auteur, depuis deux ans, une séric d'expériences sur la chaleur de formation de tous les composés oxygénés de l'azote; ces expériences sont aujourd'hui complétement terminées, et j'en ferai prochainement connaître les résultats. Dans le cours de leur exécution, j'ai été conduit à étudier la formation et la décomposition des divers oxydes de l'azote, sujet dont quelques points n'avaient pas été repris depuis le temps de Gay-Lussac, de Dulong, de Dalton et même de Priestley. J'ai eu occasion de reproduire également certaines des expériences classiques de notre confrère M. Peligot, sur les acides hypoazotique et azoteux. Je vais exposer celles de mes observations qui me semblent offrir quelque nouveauté. — Suivent huit pages trop longues à résumer ici.

— Sur les résultats des expériences faites par la Commission de la maladie de la vigne du département de l'Hérault; par M. H. Marès. — Le Ministre du commerce et de l'agriculture avait fondé un prix de 20,000 fr. en faveur de celui qui aura découvert, pour combattre la maladie de la vigne caractérisée par le phylloxera, un moyen pratique, efficace et applicable à la majorité des vignobles. C'est le résultat des expériences faites par la Commission et publié dans une brochure que M. Marès fait connaître.

Cent quarante expériences différentes ont été faites par les soins de la commission. Au point de vue pratique, elles représentent l'ensemble de recherches le plus considérable et le plus varié qui ait encore été fait sur la maladie de la vigne et sur les moyens de combattre le phylloxera.

Trente-quatre procédés ont produit une amélioration appréciable sur la vigne, et ils contiennent *tous* des engrais ou des agents considérés comme engrais.

Au premier rang sont le sulfure de potassium, dissous dans du purin ou dans des urines; le mélange de sels alcalins sulfatisés des salines du Midi, avec du sulfate de fer et des tourteaux de colza; le sulfure de potassium en pains ou en solution aqueuse; la suie, le savon de potasse, le mélange de fumier, de cendres, de sel ammoniac; les urines, les tourteaux, etc.

Neuf procédés ont donné des résultats nuisibles à la vigne. Dans ce cas, les agents employés sont l'essence de térébenthine, le pétrole, les huiles lourdes du goudron de gaz, le sulfure de carbone, l'acide phénique concentré.

Les insecticides, comme le goudron de gaz, l'huile de cade, l'acide phénique, ajoutés aux urines et aux purins, n'ont pas augmenté leurs bons effets.

Les poisons, tels que les composés d'arsenic, à l'état de sulfure, et d'acide arsénieux, n'ont

donné aucun résultat. Le phylloxera s'est maintenu dans tous les carrés expérimentés, malgré l'emploi des insecticides les plus violents. Leur application a donc échoué jusqu'a présent, tandis que l'emploi des engrais riches en sels de potasse et en matières azotées a donné de bons résultats.

Tel est le résultat général. A mon sens, il prouve d'abord la nécessité de l'engrais pour combattre la maladie caractérisée par le phylloxera, c'est-à-dire des agents dont se nourrit la vigne, et qui sont particulièrement absorbés par elle.

Le maximum d'effet est atteint, lorsque les sels de potasse et les matières riches en azote sont déposés ensemble au pied de la vigne, comme on le voit pour le mélange de sulfure de potassium et d'urine, pour celui de sels alcalins sulfatisés et de tourteaux de colza. De ces résultats, ne pourrait-on pas déduire le succès, à peu près certain, d'un mélange de sel potassique et de guano, ou de matières très-azotées facilement décomposables?

Si les insecticides, qui forment la majeure partie des cent quarante procédés appliqués, ont donné des résultats nuls ou nuisibles, c'est que, jusqu'à présent, aucun d'eux n'a pu être mis en usage, de manière à détruire entièrement le phylloxera sans nuire à la vigne. Pour en obtenir d'utiles résultats, il me paraît nécessaire de leur donner une action durable et de les constituer eux-mêmes à l'état d'engrais (par exemple le savon de potasse), afin d'aider à la reconstitution des racines, en même temps qu'à l'alimentation de la plante.

Pour le moment, c'est donc aux engrais et aux meilleurs procédés culturaux, dont les bons effets sont manifestes, que recourent les praticiens, quelles que soient d'ailleurs leurs idées théoriques. Aussi voit-on les partisans les plus déclarés des insecticides les abandonner dans la pratique et suivre l'exemple général, en couvrant leurs vignes de sels potassiques, de graines oléagineuses et d'engrais de toutes sortes. Si les vignes périssent le sol profitera toujours des matières fertilisantes qu'il aura reçues.

— Squelette de grand paléothérium trouvé dans les plâtrières de Vitry-sur-Seine; par M. Paul Gervais.

— L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un correspondant pour la section de physique, en remplacement de feu M. Hansteen.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 48,

M. Angstrœm obtient.....	44	suffrages.
M. Stokes.....	2	—
M. Tyndall.....	1	—

M. Angstrœm ayant obtenu la majorité absolue des suffrages est proclamé élu.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un correspondant, pour la section de physique, en remplacement de M. Wheatstone, élu associé étranger.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 49,

M. F. Billet obtient.....	48	suffrages.

Il y a un billet blanc.

M. F. Billet, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

— Rapport anharmonique de quatre points du plan. Note de M. F. Lucas, présentée par M. Resal.

— Note sur le magnétisme (suite); par M. J.-M. Gaugain.

— Sur des phénomènes de thermodiffusion gazeuse qui se produisent dans les feuilles, et sur les mouvements circulatoires qui en résultent dans l'acte de la respiration chlorophyllienne; par M. A. Merget.

— Sur l'action des corps incandescents dans la transmission de l'électricité; par M. E. Douliot.

— Sur l'éruption boueuse de Nisyros; par M. Gorceix.

— Sur la limite des glaces dans l'océan Arctique; par M. Ch. Grad.

— Étude des formes du phylloxera; examen comparatif des racines et des feuilles, des individus hibernants, des individus sexués; par M. Max. Cornu. — 8 pages de M. le délégué de l'Académie.

— Essai sur la distribution géographique des populations primitives dans les départements de Seine-et-Marne et de la Moselle; par R. Guérin.

— Étude électro-chimique sur le soufre, le carbone, le phosphore et les états allotropiques qui leur sont attribués; par E. MARTIN.

— M. LE SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, les deux magnifiques volumes de M. A. GUILLEMIN, intitulés : *Phénomènes de la physique* (2e édition) et *Application de la physique aux sciences, à l'industrie et aux arts.*

— Sur les polynômes bilinéaires; par C. JORDAN.

— Sur la constitution physique du soleil. Réponse aux critiques de M. Faye. Note de M. E. VICAIRE.

— Note sur un procédé destiné à mesurer l'intensité relative des éléments constitutifs des différentes sources lumineuses; par M. H. TRANNIN.

— De la composition chimique de certains parenchymes des végétaux; par M. M. MAUDET, présenté par M. FREMY.

— Nouvelles recherches sur la préparation du kermès; action des carbonates alcalins et des bases alcalino-terreuses sur le sulfure d'antimoine; par M. A. TERREIL. — « En poursuivant mes recherches sur les composés de l'antimoine, je me suis occupé de la préparation du kermès; dans cette étude, j'ai été frappé des irrégularités qu'on observe, dans cette préparation, relativement à la quantité de produit qu'on obtient, lorsqu'on emploie du carbonate de soude ou du carbonate de potasse, ou lorsqu'on opère par voie humide ou par voie sèche. J'ai recherché les causes de ces irrégularités en comparant l'action des carbonates de potasse et de soude purs sur le sulfure d'antimoine, quand on agit par voie seche et par voie humide; j'ai également examiné l'action des bases alcalino-terreuses hydratées sur le même sulfure. Ce sont les résultats de ces recherches que je résume ici :

1° Par voie humide, pour produire le kermès, par l'action du carbonate alcalin sur le sulfure d'antimoine, il faut que le carbonate soit décomposé en acide carbonique et en alcali; ce dernier passe en partie à l'état de sulfosel d'antimoine, et en partie à l'état d'antimonite. Le sulfosel en dissolution bouillante dissout un excès de sulfure d'antimoine, et c'est cet excès de sulfure dissous qui se reprécipite mélangé d'antimonite peu soluble et qui constitue le kermès. Le carbonate de soude seul peut produire cette réaction.

2° Le carbonate de potasse n'est point décomposé, par voie humide, par le sulfure d'antimoine; on n'obtient donc, dans ce cas, ni kermès ni sulfosel d'antimoine avec le carbonate de potasse. Ce caractère, tout à fait inattendu, permet de constater la présence de la soude, même en quantité infiniment petite, dans les carbonates de potasse du tartre et dans le bicarbonate de potasse, sels que l'on considère comme purs et avec lesquels j'ai toujours obtenu des quantités plus ou moins grandes de kermès, selon leur degré de pureté. J'ajouterai que, dans ce cas, la quantité de sulfure d'antimoine entrée en dissolution pourrait permettre de doser la soude.

Pour obtenir du carbonate de potasse très-pur, j'ai dû décomposer du sulfate de potasse pur par la baryte et transformer la potasse obtenue en carbonate par l'acide carbonique. Ce carbonate de potasse pur ne dissout pas trace de sulfure d'antimoine par voie humide.

3° Par voie sèche, le carbonate de potasse pur, fondu avec le sulfure d'antimoine, donne une masse qui, reprise par l'eau bouillante, fournit une liqueur qui laisse déposer beaucoup de kermès en se refroidissant, et qui retient peu d'antimoine en dissolution. Dans les mêmes conditions, le carbonate de soude donne une liqueur qui retient presque tout l'antimoine à l'état de sulfosel, et qui ne laisse déposer que peu de kermès.

4° Le sulfure d'antimoine n'attaque point le carbonate de chaux par voie humide.

5° Le sulfure d'antimoine est attaqué par un lait de chaux; il se produit une liqueur qui laisse quelquefois déposer, en se refroidissant, une très-petite quantité d'une substance d'un jaune de chrome, mais qui retient ordinairement tout le sulfure d'antimoine à l'état de sulfosel; elle contient également de l'antimonite de chaux, qui cristallise, plus tard, en petites tables à six faces. Au contact de l'air, sous l'influence de l'acide carbonique, la liqueur se décompose; elle laisse déposer peu à peu tout son antimoine à l'état de kermès brun foncé.

6° Les hydrates de baryte et de strontiane n'attaquent point le sulfure d'antimoine.

Il résulte des faits que je viens de résumer :

Que la préparation du kermès, par voie humide, ne peut se faire qu'avec le carbonate de soude;

Que, par la voie sèche, le carbonate de potasse produit plus de kermès que le carbonate de soude;

Que le carbonate de potasse n'a aucune action sur le sulfure d'antimoine par voie humide, et que ce caractère devient un moyen analytique qui permet de constater la présence de la soude dans les carbonates de potasse;

Que l'hydrate de chaux attaque, par voie humide, le sulfure d'antimoine, tandis que les hydrates de baryte et de strontiane sont sans action sur ce sulfure.

J'ai exécuté ces recherches dans les laboratoires des hautes études du Muséum, dirigés par M. Fremy.

— M. Monclar adresse, d'Albi, une Note concernant la panification des farines fournies par diverses graines.

Le procédé, appliqué par l'auteur aux farines de lupin, de fève, de haricot, de vesce, de maïs, etc., consiste à soumettre ces farines à des lavages, pour leur enlever leur huile essentielle, jusqu'à ce qu'elles aient perdu le goût caractéristique de l'huile elle-même. La farine égouttée est ensuite mélangée à de la farine de blé, en parties égales; on pétrit en ajoutant un peu plus de levain que d'ordinaire.

— La lettre suivante, dont M. E. Duchemin nous envoie la copie, avait été adressée à M. Dumas, secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences, à la date du 20 décembre. Comme elle ne figure pas et n'est même pas mentionnée dans le *Compte-rendu*, M. Dumas l'aura prise probablement pour une lettre privée. Nous n'en donnerons pas moins la substance, car elle donne des nouvelles de la boussole circulaire de M. Duchemin.

« *A Monsieur Dumas, secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences.*

Le *Faon*, désigné par Son Excellence le ministre de la marine pour les expériences à faire au sujet de la boussole circulaire, m'a débarqué hier à Rouen. Les essais ont parfaitement réussi et le nouveau compas a montré plus de stabilité et aussi plus de sensibilité que ceux en usage (1). C'est un succès! surtout lorsqu'on envisage que la nouvelle boussole a pu fonctionner près de l'immense cheminée du bâtiment, ce que l'aiguille aimantée ne saurait faire, car elle se fixe et reste immobile devant cette masse métallique.

Lundi, je m'embarque de nouveau sur le *Faon*, et c'est la boussole circulaire qui nous guidera vers l'Angleterre et Cherbourg ensuite.

Recevez, etc.

E. Duchemin. »

M. Duchemin nous adresse personnellement la lettre suivante que nous nous empressons de publier, puisque l'Académie semble ne prendre aucun intérêt à la boussole circulaire.

Cherbourg, ce 24 décembre 1873, six heures du soir.
Rade, à bord du *Faon*.

« Cher Monsieur Quesneville,

La mer était grosse, et la boussole circulaire a pu *seule* donner des résultats constants et précis : nous sommes arrivés aujourd'hui à Cherbourg dans ces conditions.

Le commandant du *Faon* ne veut plus se servir à bord que de la boussole Duchemin. Voilà où j'en suis. Nous repartons après-demain.

Votre bien dévoué,

Emile Duchemin. »

Nous reproduisons plus loin une nouvelle lettre de l'auteur.

Méthode de dosage du sucre au moyen du fer.

Par M. Edmond Riffard,

Ex-chef des travaux chimiques de la Sucrerie de Bourdon (Puy-de-Dôme).

Les acides tartrique, citrique et malique, l'albumine, le sucre, possèdent la propriété connue d'empêcher la précipitation du fer dans les liqueurs alcalines.

(1) Il y a deux sortes de compas à bord, le compas ordinaire et le compas liquide.

Le fer peroxydé en dissolution dans une liqueur acide, ne contenant pas de sucre, est précipité aussitôt que la liqueur est neutralisée par l'ammoniaque; mais, si le fer et le sucre se trouvent dans un certain rapport déterminé, ou si le sucre est en excès, on obtient, après saturation par l'ammoniaque, un composé sucro-ferrique ammoniacal d'une belle couleur rouge qui reste soluble dans la liqueur, pourvu qu'elle ne contienne aucun des métaux alcalins-terreux.

Ayant étudié, comme élève de M. Juette, la méthode de dosage de l'acide tartrique qu'il a indiquée le premier d'après ces principes, et qui a été présentée à l'Académie des sciences, j'ai cherché à en faire l'application au dosage du sucre, et j'ai reconnu que ce dernier participe exactement aux mêmes propriétés.

Il importe pourtant d'établir deux distinctions suivant l'état du fer peroxydé dans la dissolution.

S'il est à cet état encore imparfaitement connu, que l'on désigne sous le nom de peroxyde modifié, et qu'on obtient en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique à une dissolution de perchlorure de fer cristallisé, 100 milligrammes de fer exigent, pour rester en solution en présence de l'ammoniaque, $3^{gr}.710$ de sucre.

Si, au contraire, on prépare la dissolution en dissolvant tout simplement dans l'eau pure du perchlorure de fer cristallisé sans adjonction d'acide, 110 milligrammes de fer n'exigent que $2^{gr}.587$ de sucre pour rester en solution.

Si donc, à cette dissolution, on ajoute, par 100 milligrammes de fer, 2.587 de sucre ou toute quantité supérieure, puis de l'ammoniaque, de manière à rendre la liqueur très-nettement alcaline, on obtient, après avoit agité énergiquement, une liqueur rouge d'une limpidité parfaite et durable.

Si, au contraire, à 100 milligrammes de fer on ajoute 2.580 de sucre ou toute quantité inférieure, puis de l'ammoniaque en excès, la liqueur, d'abord louche, laisse promptement déposer le précipité si caractéristique de peroxyde de fer.

Le composé soluble qui se produit dans le cas d'une proportion de sucre égale ou supérieure à $\frac{2.587}{0.100}$ persiste en présence de l'alcool, de l'éther; mais il est détruit par la chaleur ou par les sels calcaires, et sa précipitation est activée par les sels ammoniacaux ajoutés en excès.

Toutefois, des expériences m'ont démontré que l'erreur qui résulterait de la précipitation produite dans les liqueurs limpides par le chlorhydrate d'ammoniaque formé dans l'essai était négligeable.

Dans la pratique, on dissoudra $25^{gr}.87$ ou $37^{gr}.10$, suivant l'état de la solution ferrique, du sucre à essayer, on ajoutera quelques gouttes d'oxalate d'ammoniaque pour précipiter la chaux; on filtrera et complétera un volume de 250 centimètres cubes; on prélèvera 25 centimètres cubes et, suivant le nombre n de centièmes de sucre pur renfermé dans l'échantillon, on pourra ajouter n centièmes de fer qui resteront dissous.

On arrivera donc à avoir dans deux essais les résultats différents, savoir :

Avec n milligrammes de fer..... solution limpide.
— $n + 1$..... précipité.

n étant le nombre de centièmes de sucre que contient l'échantillon.

Le procédé s'applique au titrage des glucoses de confiserie, des betteraves, des jus de sucrerie à diverses périodes de fabrication, des mélasses, etc.

L'action du sucre interverti est plus forte que celle du sucre cristallisable. Il suffit de $0^{gr}.357$ de sucre cristallisable interverti par l'acide chlorhydrique pour maintenir en dissolution 100 milligrammes de fer à l'état de peroxyde modifié.

Or, comme certains sucres, exotiques principalement, renferment du sucre interverti qui pourrait fausser les résultats, j'évite complétement cette cause d'erreur en agitant à froid le sucre à essayer avec de l'alcool à 95 degrés et filtrant la liqueur. Le sucre interverti et quelques substances organiques acides passent en dissolution, tandis que le sucre reste indissous.

Le procédé que je viens d'indiquer, et que j'ai appliqué bien souvent aux nombreuses analyses de sucre qu'il m'a été donné d'effectuer, m'a toujours fourni des résultats identiques à ceux du saccharimètre. Il peut remplacer avantageusement cet instrument sous les rapports multiples de temps, de simplicité et de certitude, et pourrait aussi, je crois, être mis sans difficultés entre les mains des employés de la régie pour la perception de l'impôt sur les sucres.

En terminant, je suis heureux de pouvoir témoigner publiquement toute ma reconnaissance à mon excellent ami M. E. Duclaux, professeur de chimie à la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand, pour le concours dévoué dont il n'a cessé de m'entourer et la rare complaisance qu'il a mise à me seconder pendant les longs tâtonnements qu'a nécessités la mise en pratique de mon procédé.

APPLICATION DE LA DYNAMITE AUX BRISEMENT DES PIÈCES D'ARTILLERIE EN FONTE.

Par M. Champion, avec le concours de MM. Pellet et Grenier.

La dynamite s'applique avec facilité à la destruction des ouvrages d'art, des pièces métalliques de diverses formes, des loups de fonderie, etc. : nous avons déjà fait connaître ailleurs les méthodes générales que l'on peut employer dans différents cas.

A la suite de premiers essais exécutés pendant le siége de Paris, nous étions arrivés à cette conclusion qu'une charge de dynamite d'environ 1 kilogramme (à 75 pour 100 de nitroglycérine) est généralement suffisante pour mettre hors d'usage les pièces de gros calibre.

La charge placée au milieu de la volée amène sa rupture en produisant un nombre d'éclats variable avec la qualité de la fonte et son épaisseur : néanmoins, même en augmentant notablement la proportion de dynamite, dans aucun de nos essais de ce genre, l'éclatement ne dépassait les tourillons.

Ce procédé, qui fut employé sur une large échelle par l'armée prussienne lors de l'occupation des forts qui entourent Paris, devient insuffisant quant à l'utilisation de la fonte au point de vue industriel.

Dans des expériences plus récentes, nous avons essayé de diviser en deux la charge de dynamite, dont une partie était placée au fond de l'âme tandis que l'autre reposait sur le milieu de la volée. Dans ce cas, l'effet est meilleur, mais ne présente pas d'économie sur les moyens mécaniques ordinaires. L'éclatement entraîne d'ailleurs des projections dangereuses et on n'obtient encore qu'un faible nombre d'éclats qu'il serait nécessaire de briser à l'aide du casse-fonte. De plus, ce procédé ne peut être appliqué aux culasses frettées dont sont munies la plupart des pièces modernes.

En raison de l'intérêt industriel qui s'attache à cette question, nous avons donc repris nos essais dans un ordre d'idées différent. Les expériences dont suit la désignation ont été exécutées au Mont-Valérien sous la direction intelligente de M. le lieutenant-colonel Deléval, commandant l'artillerie, et avec le concours de MM. Piguet, Clément et Cagniant, officiers d'artillerie. Nous profitons de cette occasion pour témoigner à ces messieurs notre reconnaissance pour l'accueil bienveillant que nous avons toujours reçu de leur part. Les résultats des essais ont été relevés avec le plus grand soin par M. Cagniant, et nous extrayons des notes qu'il nous a remises les documents relatifs à chaque expérience.

La méthode que nous avons employée est fondée sur le principe de Pascal : *Les liquides transmettent également, en tous sens, une pression exercée en un point quelconque de leur masse.* Nous avons donc pensé que si on remplissait d'eau une pièce de canon placée verticalement, en disposant la charge de dynamite à la partie inférieure, la pression exercée au moment de l'explosion, se transmettant en tous sens provoquerait une rupture générale que l'on ne

pourrait obtenir par l'application d'une charge de dynamite sur un point quelconque de l'âme. C'est ce qu'a pleinement vérifié l'expérience (1).

Éclatement d'obusiers en fonte.

Deux obusiers de 22 centimètres, dont la lumière avait été préalablement enclouée, avaient été placés verticalement, la bouche en l'air, chacun dans un puits d'éclatement de 3 mètres de profondeur, et d'une section rectangulaire de $\frac{0^m.80}{0^m.80}$; les parois latérales étaient revêtues de deux rangs de vieilles palissades hors de service, maintenues par deux cadres en bois, l'un à la partie supérieure, l'autre à la partie inférieure. La tranche de la bouche se trouvait ainsi à quelques centimètres au-dessous de la surface du sol.

La pièce fut remplie d'eau jusqu'à une distance de $0^m.20$ de la tranche de la bouche.

Deux cartouches de dynamite (2), du poids de 1 kilogramme et $1^k.500$, renfermées dans des sachets de serge, enduits de colthar, furent placées l'une à la hauteur de la chambre et l'autre à $0^m.30$ environ au-dessus des tourillons. Ces sachets étaient suspendus par des cordeaux à des crampons fixés à la partie inférieure d'un tampon en bois destiné à boucher la pièce.

Ce tampon, légèrement tronconique, pénétrait de $0^m.15$ dans l'âme; un canal ménagé sur l'une des génératrices donnait passage à deux fils conducteurs aboutissant aux amorces des deux décharges placées dans le même circuit électrique. Le tampon fut alors enfoncé à refus et on acheva de remplir la pièce en versant de l'eau par le canal du tampon.

L'une des deux pièces renfermait, dans le raccordement de la chambre, un boulet plein de 24, éclissé, et qu'on n'avait pas jugé nécessaire de déloger.

RÉSULTAT DE LA RUPTURE.

Pièce n° 1.

Poids de la pièce	$3{,}800^k.00$
Nombre d'éclats	51
Poids de l'éclat le plus lourd	$395^k.00$
Poids de l'éclat le plus léger	$0^k.20$
Poids moyen des éclats	$74^k.60$

Sans doute à cause de la présence du boulet, toute la partie de la culasse située en arrière de la chambre, y compris la plate-bande de culasse, a été détachée en un seul bloc, suivant une section perpendiculaire à l'axe de la pièce; ce morceau, un des plus lourds, pesait 329 kilogrammes.

Pièce n° 2.

Poids de la pièce	$3{,}800^k.00$
Nombre d'éclats	57
Poids de l'éclat le plus lourd	$340^k.00$
Poids de l'éclat le plus léger	$0^k.30$
Poids moyen des éclats	$67^k.00$

La partie postérieure de la culasse a été séparée à 7 ou 8 centimètres en arrière de la plate-bande de culasse, suivant une section perpendiculaire à l'axe.

Il n'y a eu de projeté à l'extérieur qu'un ou deux morceaux de la partie supérieure en contact avec le tampon, et par conséquent d'une faible dimension. Ces morceaux ont été lancés sur un talus à 3 ou 4 mètres; le tampon, dont la projection avait été amortie par des madriers placés sur le puits d'éclatement, est retombé près du point de départ.

---

(1) On a déjà fait une application de ce principe pour briser les *loups* qui encombrent souvent la partie inférieure des hauts-fourneaux. On perce dans la fonte un trou de mine vertical que l'on remplit d'eau et on introduit dans la partie supérieure un piston formé d'une tige résistante en acier : un coup énergique frappé sur la tête du piston, au moyen du casse-fonte, produit une pression latérale qui provoque fréquemment la rupture de la masse métallique.

(2) Dynamite grise du siége, renfermant de 40 à 50 pour 100 de nitroglycérine.

Eclatement des canons de 16 frettés.

Canons se chargeant par la culasse.

La pièce est debout dans un trou, la volée dépassant le sol de 6 à 8 centimètres. La pièce repose sur un bout de madrier. La lumière est enclouée et la culasse est fermée par un tampon en bois enfoncé à refus.

Une charge de 4 kilogrammes de dynamite est descendue dans la pièce au milieu des frettes, c'est-à-dire à 0m.60 environ en arrière des tourillons. La pièce est remplie d'eau et un bouchon en bois est enfoncé sur la bouche.

La pièce est brisée en 27 morceaux, dont :

7 petits pesant ensemble 7 kilogrammes
12 de moins de 100 kilogrammes ;
4 de 100 à 200 kilogrammes ;
3 de 200 à 300 kilogrammes.

L'arrière de la culasse comprenant 4 frettes n'est pas brisé. Cette partie est détachée du canon suivant la tranche de la frette. Cette frette antérieure est sensiblement élargie et tourne sur la fonte ; mais il est impossible de l'enlever à coups de marteau.

La fonte est cassée, suivant les rayures, dans toute l'épaisseur du métal jusqu'au logement de l'obturateur, où les cassures s'arrêtent à une cassure perpendiculaire à l'axe, suivant l'angle rentrant du raccordement de l'âme avec le logement de l'obturateur.

Ceci résulte de ce que le tampon en bois qui fermait la culasse venait s'appuyer contre ce raccordement.

La culasse s'est enfoncée dans le sol de 0m.80 environ et le bouchon de la culasse est retrouvé haché à 0m.50 au-dessous.

Les frettes ont sensiblement augmenté de diamètre, et elles sont d'autant plus élargies qu'elles étaient plus près de la charge de dynamite. Elles paraissent ovalisées avec renflements suivant les rayures.

DIAMÈTRE DES FRETTES.

	Plus grand.	Plus petit.
Première frette.....	0m.490	0m.486
Deuxième —	0m.489	0m.487
Troisième —	0m.489.5	0m.487

Les diamètres des frettes qui restent fixées à la culasse n'ont pu être mesurés.

Canon de 16 se chargeant par la bouche.

La pièce est placée dans une excavation pratiquée dans le sable.

La pièce est fortement égueulée ; il manque environ 1 mètre de la volée.

La charge de dynamite était encore de 4 kilogrammes.

La pièce est complétement brisée et toutes les frettes sont détachées de la pièce, sauf cependant celle qui forme la plate-bande de culasse qui, se trouvant en arrière de la chambre, est restée attachée à la fonte.

Nombre de morceaux, 27.
Petits morceaux ensemble, 50.
Au-dessus de 100 kilogrammes, 9.
De 200 à 300 kilogrammes, 1.

Le bouton de culasse, y compris la frette, pèse 391 kilogrammes.

Poids d'une frette, 102 kilogrammes.

Le poids total des morceaux retrouvés, y compris les frettes, est égal à 2,991 kilogrammes.

DIAMÈTRE DES FRETTES.

	Plus grand.	Plus petit.
Première frette.....	0m.484	0m.480
Deuxième —	0m.486.5	0m.484
Troisième —	0m.491.5	0m.490
Quatrième —	0m.507.5	0m.503
Cinquième —	0m.503.5	0m.500

La sixième frette, celle dans laquelle est percée la lumière, a été ouverte suivant une génératrice passant par l'axe de la lumière, et a la forme d'une ellipse incomplète.

Le plus grand diamètre est de..... $0^m.606$
Le plus petit..... $0^m.500$

Canon de 30 se chargeant par la bouche et non fretté.

Le but de cette expérience était d'étudier l'effet produit par le tampon en bois enfoncé sur la bouche. A cet effet, la pièce a été placée dans les mêmes conditions que précédemment; la pièce était fortement égueulée, la colonne d'eau faisant bourrage était bien moins haute que dans les expériences précédentes.

Les conditions étaient donc désavantageuses.

Néanmoins, les résultats de l'éclatement ont été sensiblement les mêmes.

RÉSULTATS.

10 petits morceaux pesant ensemble 25 kilogrammes.
17 au-dessous de 100 kilogrammes.
10 de 100 à 200 kilogrammes.
4 de 200 à 300 kilogrammes.

Poids total des morceaux retrouvés, 2,094 kilogrammes.

Nombre de morceaux, 43.

Ce nombre 43 est inférieur à celui que nous avions obtenu dans des expériences analogues. Mais il faut tenir compte que, dans ce dernier essai, la plus grande partie de la volée avait été brisée préalablement.

En résumé, avec une charge maxima de $2^k.600$ de dynamite usuelle à 75 pour 100, on peut briser les pièces de 16 frettées, en éclats d'une dimension permettant leur emploi direct à la fusion. Quant aux pièces se chargeant par la culasse, il est nécessaire d'opposer à la partie inférieure une résistance suffisante. On pourrait peut-être, dans ce cas, faire reposer la pièce munie d'un tampon sur une culasse déjà brisée et qui s'opposerait à la déperdition de force provenant de l'action sur le sol.

M. Cagniant a pensé aussi qu'on obtiendrait un résultat utile en introduisant dans la partie inférieure de l'âme un projectile de même diamètre faisant fermeture et chargé de dynamite; son explosion que l'on déterminerait simultanément avec celle de la charge, venant contrarier l'effet de poussée verticale sur le sol, augmenterait considérablement l'effet latéral.

Nous n'entrerons pas ici sur les détails économiques de cette méthode, nous ferons remarquer seulement qu'elle permettrait d'employer une quantité considérable de fonte dont l'industrie a refusé jusqu'à ce jour de tirer parti, ou qu'elle n'achète qu'à des prix très-inférieurs à la valeur intrinsèque du métal, en raison des frais qu'entraîne le brisement des pièces à l'aide des moyens mécaniques.

HUILES MINÉRALES.

Recherches sur les huiles minérales de Buxière-la-Grue et de Cordesse.

Par M. Jules Joffre.

Ces recherches ont été entreprises dans le but de bien préciser les différences qui existent entre les huiles minérales extraites des schistes bitumineux et les pétroles d'Amérique.

Ces deux produits étant employés aux mêmes usages, principalement à l'éclairage, j'ai pensé qu'il y aurait de l'intérêt à savoir si, au point de vue chimique, ces deux substances pouvaient être rapprochées, ou si, au contraire, elles présentaient des différences notables.

J'ai agi sur des huiles minérales telles qu'on les livre au commerce, c'est-à-dire ayant déjà été rectifiées dans les usines.

Au premier abord, l'analogie avec les pétroles américains paraît très-grande : la couleur, la fluidité, la densité, les points d'ébullition, tous les caractères physiques, en un mot, paraissent des plus rappprochés. Mais si l'on fait agir certains réactifs, on aperçoit de suite des différences très-sensibles.

On sait que les pétroles d'Amérique, étant formés d'hydrocarbures saturés C^nH^{2n+2}, sont inattaquables par l'acide sulfurique fumant; que de plus l'acide nitrique monohydraté ne forme pas avec eux de produits nitrés.

Si, au contraire, on traite les huiles minérales par le premier de ces réactifs, on voit qu'environ la moitié se trouve absorbée. Si on les traite par le second, la moitié environ est attaquée avec formation de produits nitrés.

Les huiles minérales expérimentées sont donc formées par un mélange de plusieurs corps, dont les uns résistent à ces réactifs et les autres au contraire sont attaqués.

J'ai étudié l'une et l'autre portion. Auparavant j'avais complété la purification des huiles par des rectifications sur le sodium et je les avais divisées par des distillations fractionnées en plusieurs parties, suivant les points d'ébullition.

La portion inattaquée par l'acide sulfurique fumant présente toutes les réactions des hydrocarbures saturés ou forméniques, C^nH^{2n+2}.

Elle résiste à l'action des réactifs les plus énergiques.

L'acide azotique fumant ne l'attaque pas à froid. Le mélange d'acide azotique et sulfurique ne l'attaque pas non plus à froid. A l'ébullition seulement le carbure est attaqué avec formation de produits acides, qui restent dissous dans l'excès d'huile.

L'acide sulfurique monohydraté est sans action aucune.

Les points d'ébullition et les densités correspondent avec ceux des hydrocarbures saturés.

Enfin, l'analyse élémentaire donne des résultats qui conduisent à la formule générale C^nH^{2n+2}.

Cette partie des huiles minérales est donc formée par des hydrocarbures saturés ou forméniques. Ils me paraissent identiques à ceux que MM. Pelouze et Cahours ont extraits des pétroles d'Amérique, et sont tout au moins dans un état isomérique des plus rapprochés.

Suivant que l'on agit sur des parties d'huiles minérales à points d'ébullition plus ou moins élevés, on obtient chacun des hydrocarbures de la série saturée depuis l'hydrure d'octyle C^8H^{18}, jusqu'à l'hydrure de myristyle $C^{14}H^{30}$. Et même dans les portions qui distillent à la fin, on trouve l'hydure de pentadécyle $C^{15}H^{32}$, l'hydrure d'hexadécyle $C^{16}H^{34}$, et l'hydrure d'heptadécyle $C^{17}H^{36}$.

La proportion des hydrocarbures saturés est sensiblement de 50 pour 100. Les parties les plus volatiles en contiennent un peu plus que celles qui le sont moins.

L'étude de la portion attaquée présente plus de difficulté, et ce n'est qu'en opérant sur l'ensemble de l'huile minérale que l'on peut étudier les réactions qui se produisent. Mes recherches ont plus spécialement porté sur la portion bouillant vers 160 degrés.

La formation des produits nitrés s'effectue avec violence et avec un grand dégagement de vapeurs rutilantes.

Le produit nitré, pour la portion bouillant vers 160 degrés, a une densité de 1.095. Il distille sans altération. Traité par la potasse, il se transforme en un composé qui se dissout entièrement dans l'eau.

Pour la portion bouillant vers 200 degrés, la densité est de 1.115. La distillation a lieu également sans altération.

Le brome attaque énergiquement cette partie des huiles et forme des produits bromés ayant un point d'ébullition élevé.

L'iode est sans action sur elle.

L'analyse élémentaire de l'huile distillant vers 160 degrés peut faire connaître la composition de ces hydrocarbures.

Elle m'a donné en effet :

Hydrogène.....	13.7
Carbone.....	86.1
	99.8

Comme la proportion d'hydrocarbures non attaqués est de 50 pour 100 et qu'ils sont là représentés par l'hydrure de décyle $C^{10}H^{22}$, si on déduit des nombres ci-dessus ceux que donne la formule $C^{10}H^{22}$, on arrive aux nombres suivants :

Hydrogène.....	12.0
Carbone.....	87.8
	99.8

qui représentent la composition élémentaire de la portion des huiles minérales attaquée par les réactifs.

Ces résultats font voir, ainsi que l'ensemble des réactions, que cette partie attaquable est formée par des hydrocarbures de la série éthylénique C^nH^{2n}, mélangés d'une certaine quantité d'hydrocarbures encore moins hydrogénés.

Le produit nitré obtenu avec la portion bouillant vers 160 degrés ne serait donc autre que le *décylène nitré* impur.

Et celui obtenu avec la portion distillant vers 200 degrés, le *laurylène nitré* impur.

J'ai constaté dans ces huiles l'absence de la benzine et de la naphtaline. Au premier abord, on pourrait être étonné de l'absence de ces deux corps qui se rencontrent dans un si grand nombre de produits pyrogénés. Mais en y réfléchissant on ne tarde pas à remarquer que cela tient à une circonstance toute naturelle. Le fabricant d'huiles minérales ayant intérêt à distiller les schistes à la plus basse température possible, afin d'éviter la formation de gaz et avoir ainsi un plus grand rendement en huiles, il en résulte que ses cornues n'atteignent jamais une chaleur suffisamment élevée pour qu'elles soient dans les conditions où la benzine et la naphtaline ont une tendance à se former.

Pour compléter l'étude de ces huiles minérales, j'ai déterminé leurs points d'ébullition.

L'huile de Buxière-la-Grue (Allier) m'a donné :

Perte par la chaleur à	140	degrés.....	0.5	pour	100
— —	160	—	5.3	—	
— —	180	—	25.2	—	
— —	200	—	45.5	—	
— —	220	—	65.3	—	
— —	240	—	78.7	—	

Elle a une densité de 0.815.

L'huile de Cordesse (Saône-et-Loire) m'a donné :

Perte par la chaleur à	140	degrés.....	0.1	pour	100
— —	160	—	2.0	—	
— —	180	—	24.3	—	
— —	200	—	71.5	—	
— —	220	—	91.0	—	
— —	240	—	96.0	—	

Elle a une densité de 0.800.

En résumé, ce travail montre que, dans les huiles minérales, on retrouve bien les mêmes hydrocarbures que dans les pétroles d'Amérique, mais qu'ils sont mélangés en proportions notables à d'autres hydrocarbures contenant plus de carbone.

Il fait ressortir en outre un fait, tout naturel d'ailleurs, sur lequel j'ai déjà appelé l'attention dans de précédentes communications, c'est la corrélation qui existe entre la composition élémentaire du combustible minéral et celle des produits de sa distillation.

Le schiste de Buxière-la-Grue présente en effet la composition suivante, abstraction faite des cendres

Carbone.....	70.34
Hydrogène.....	7.24
Oxygène et azote.....	20.42
	100.00

Comparée à la composition des houilles ordinaires, on voit de suite que l'hydrogène est en proportion prédominante.

C'est également l'hydrogène qui prédomine dans les produits de la distillation, puisque les huiles minérales qui en résultent sont formées par un mélange d'hydrocarbures saturés et d'autres hydrocarbures, qui, en somme, sont compris dans les séries les plus hydrogénées.

Cette note nous est envoyée par l'auteur afin de lui donner la publicité qui lui manque par sa simple insertion dans le *Bulletin de la Société chimique.* Dr Q.

NOTICES DIVERSES.

Effets de l'eau de savon sur les métaux incandescents.

M. Barrett a dit dernièrement dans l'Association britannique pour l'avancement des sciences, qu'ayant eu besoin de faire refroidir promptement une boule de cuivre rouge de feu, il l'avait plongée dans un vase où il venait de se laver les mains. La boule entra dans l'eau chargée de savon, sans faire entendre le frémissement ordinaire et sans dégager une quantité appréciable de vapeur, et, lorsqu'il la retira, parut être encore aussi chaude qu'au moment de l immersion. Désirant approfondir ce phénomène, M. Barrett renouvela l'expérience avec des boules d'autres métaux et obtint les mêmes résultats. L'eau de savon fut ensuite remplacée par de l'eau ordinaire, mais alors le sifflement et le dégagement de la vapeur se manifestèrent avec force. L'auteur conclut de ces faits que la présence du savon dans l'eau contribue à la production de l'état sphéroïdal. Des observations subséquentes ont démontré que l'albumine, la glycérine et les substances organiques facilitent généralement les mêmes effets.

M. Barrett donne les instructions suivantes pour la répétition de ses expériences : — Versez un peu d'eau de savon dans un grand vase plein d'eau; puis, au moyen d'un fil de fer terminé par un anneau, plongez-y une boule de métal, préférablement en cuivre et pesant plusieurs livres. La boule entrera paisiblement dans l'eau et restera blanche de feu à la profondeur de $0^m.30$ et plus au-dessous de la surface. Malgré la pression hydrostatique du liquide, elle restera environnée d'une couche de vapeur qui pourra atteindre $0^m.13$ d'épaisseur. La couche de vapeur restera limitée par une envelope ayant l'apparence de l'argent bruni et présentant un aspect remarquable. En réalité, la boule chaude semble produire autour d'elle une sorte de bulle composée de vapeur, dont la surface qui en forme la limite réfléchit totalement la lumière. A mesure que la boule se refroidit, l'enveloppe aériforme devient de plus en plus mince et finit par disparaître. Alors on entend un grand bruit, il se dégage un fort volume de vapeur et le vase peut être brisé par la violence de la réaction.

Action du gaz de la houille sur le caoutchouc.

Des expériences récentes ont démontré que le pouvoir éclairant du gaz de houille est considérablement affecté par le passage de ce gaz dans les tuyaux en caoutchouc avant la combustion. Le *Journal of the Franklin Institute*, qui mentionne ce fait, donne à l'appui les résultats des expériences photométriques de M. Zulkowsky. La diminution dans l'intensité de la lumière était si marquée après que le gaz avait traversé une longueur de 4 mètres de tuyau de caoutchouc qu'on pouvait la distinguer sans l'aide du photomètre, et que l'expérimentateur fut amené à en conclure que, dans ces circonstances, l'un des constituants du gaz est absorbé par le caoutchouc. Pour déterminer positivement quelle était la substance absorbée, l'auteur fit sécher et pesa avec soin plusieurs tubes, au travers desquels il fit passer pendant soixante-deux heures un courant de gaz bien desséché; au bout de ce temps, il reconnut que le poids du gaz avait diminué de 8.64 pour 100. Les tubes furent ensuite placés avec de l'acide sulfurique sous le récipient de la machine pneumatique; et, les gaz absorbés se dégageant, l'acide sulfurique prit une teinte noire indiquant ainsi qu'il avait absorbé au moins quelques-

unes des substances mises en liberté. Des expériences ultérieures démontrèrent que 1.1 pour 100 environ du volume total du gaz était absorbé par les tubes, et l'auteur considère comme certain que cette partie absorbée consiste uniquement en hydrocarbures lourds. Dans les recherches que l'on fera désormais sur le gaz d'éclairage, il faudra donc tenir compte de l'action des tubes en caoutchouc dont on fera usage.

CORRESPONDANCE.

La garance et l'alizarine artificielle.

Un de nos abonnés, justement ému de la concurrence sérieuse que l'alizarine artificielle vient faire aux pays producteurs de garance, nous adresse la lettre suivante, que nous croyons devoir publier dans l'intérêt des cultivateurs de cette précieuse racine. Dr Q.

Avignon, 18 décembre 1873.

Monsieur le docteur Quesneville,

Les articles que vous avez successivement publiés, concernant l'importante question de l'alizarine artificielle, ont eu un retentissement assez fort parmi notre population industrielle. Peu au courant des choses de la science, cette découverte qu'ils auraient dû prévoir les a désagréablement surpris. Elle leur paraissait si étonnante et détruisait si subitement ce qu'un monopole séculaire avait édifié, que le doute a pendant longtemps régné en maître dans leur esprit. Aujourd'hui, je vois l'effondrement d'une vieille industrie, une des plus importantes de France, la seule peut-être qui, pendant un si long espace de temps, a profité d'un monopole absolu et dont elle n'a jamais su tirer parti. Et si cette industrie meurt, ne croyez pas, Monsieur, que ce soit sous les coups de l'alizarine artificielle. Elle meurt parce que nos industriels et nos agriculteurs se sont endormis dans une sécurité trompeuse, malgré les enseignements répétés que leur offrait la découverte des couleurs aniliques et parce qu'il n'a pas été assez tenu compte de ce dont la chimie était capable de nos jours.

Comprenez-vous, Monsieur, des pratiques commme celle-ci : Acheter au cultivateur la racine de garance au poids, comme on achèterait 100 kilogrammes de bois de chauffage, et la revendre ensuite au teinturier au titre de matière colorante? Les premiers s'évertuant par tous les moyens possibles à augmenter le poids de leur récolte, c'est-à-dire le bois de leur racine; les seconds, au contraire, refusant tout ce qui est ligneux, pour ne payer que l'alizarine.

Comment voulez-vous qu'avec de pareils procédés une industrie puisse se perfectionner, améliorer ses produits et baisser ses prix de revient?

Aussi l'alizarine artificielle n'a eu qu'à paraître pour montrer la fragilité de cette puissante industrie. Nous sommes dans un siècle de travail acharné, dans un siècle où la matière vaincue doit subir l'empreinte qu'il plaît à l'intelligence de lui donner, et c'est pour n'avoir pas compris cette nouvelle force que notre industrie est cruellement frappée.

S'il est peu de matières chimiques qui, autant que la garance, ont exercé la sagacité des savants, il en est encore bien plus qui moins qu'elle n'ont pas été le sujet de recherches et de perfectionnements dans leur culture et leur fabrication.

Telle que la culture de cette plante a débuté, il y a un siècle, telle est encore; je me trompe, telle elle n'est plus, parce que, lorsqu'elle fut importée, la graine était saine et les terres vierges. Aujourd'hui, nos terrains ont été surmenés et les graines abâtardies.

Jamais de sélections, chez nous. Jamais d'études au point de vue du colorant, sous l'influence de tels ou tels engrais. Jamais un essai de culture ou de rendement des cinquante variétés de garance qui peuplent un peu tous les continents. Jamais un essai pour restreindre la trop longue période de leur séjour en terre, etc. Enfin, jamais un petit bout d'une science quelconque pour abaisser le prix de cette précieuse matière.

Et cependant, Monsieur, ç'aurait été si facile d'amener ce produit à un bon marché véritable. Nous n'avons que 1 pour 100 d'alizarine utilisable dans nos racines ; n'est-il pas à sud-

poser que, la science aidant, la nature ne fût nullement rebelle à une augmentation de 3 ou 4 pour 100?

Le prix de revient de notre alizarine vaut aujourd'hui de 50 à 55 francs le kilogramme sec; si elle donnait (la racine) trois ou quatre fois plus de couleur, son prix ne serait plus que de 15 à 20 francs le kilogramme, limite que n'atteindra pas de longtemps l'alizarine artificielle.

S'il vous plaît, Monsieur, d'être tenu au courant de ce qui surviendra dans cette industrie, de même que des expériences que nous avons commencées, vous pouvez disposer de moi comme bon vous semblera. Abonnés de père en fils à votre excellent recueil, nous y avons puisé un peu de ce feu sacré que vous cherchez à communiquer à ceux qui vous lisent.

En atendant, je vous fais parvenir différentes notes qui, je le crois, vous intéresseront. Fasse Dieu que nous n'ayez pas un jour à écrire : « La garance a vécu! »

Agréez, etc. A. Rieu.

Paris, ce 1er janvier 1874.

Mon cher Docteur,

Après quinze jours d'une hospitalité charmante, comme sait seule l'offrir la marine, ce refuge véritable de l'honneur et de la loyauté française, j'ai quitté le *Faon*, sur lequel j'avais vécu un peu de la vie du marin, admirant sincèrement ces hommes fortement trempés et sympathiques de la mer, qui ne dédaignent ni ne craignent la prière et le danger. J'ai quitté le bord après avoir été l'objet de l'accueil le plus courtois et des prévenances les plus grandes de la part de l'un des distingués commandants de la flotte, M. F. Le Clerc, bien connu de nous pour ses remarquables travaux topographiques. Avant mon départ, j'ai reçu les félicitations de l'amirauté, c'est-à-dire de l'amiral préfet maritime de Cherbourg; car rien n'a fait défaut dans mon heureux voyage, pas même la grosse mer du 23 décembre dernier qui a permis de juger le véritable mérite de la *boussole circulaire*. Ce jour-là, la mer était forte, la brume était grande; embarqués depuis vingt-deux heures, nous cherchions la terre, espoir de tous les vivants qui s'en éloignent; les anciens compas étaient affolés; une seule boussole continuait à nous donner la route, à un degré près : *c'était le compas circulaire!*

Quelle que soit, cher Docteur, la perversité du siècle au milieu duquel nous vivons avec tristesse, la vérité est une : elle est vraie comme est véritable la lumière, et je ne crains pas d'affirmer que le rapport adressé à Son Excellence le ministre de la marine sera sûrement très-favorable pour l'inventeur. Quel coup porté, dans ce cas, à certains qui se donnent comme amis de la science après avoir osé demander de l'argent pour parler de celui qui, depuis dix ans, utilise ses loisirs et sa petite fortune à la recherche du bien, sans ouvrir sa bourse à ces exploiteurs cependant.

Nous commençons une nouvelle année, cher Docteur; si j'ai des ennemis que vous connaissez un peu, je n'ai trouvé auprès de vous, comme en M. le comte du Moncel, en M. de Parville, en M. Figuier, et tant d'autres, qu'un concours très-désintéressé et aimable. Je vous remercie au nom de l'honnêteté française; et je souhaite à votre journal la prospérité qu'il mérite à cause du désintéressement qu'apporte sans cesse son rédacteur en chef et tous ceux qui écrivent dans votre honorable feuille.

Recevez, etc. Emile Duchemin,
11, rue de la Bienfaisance.

M. Duchemin ne s'illusionne en aucune manière, nous avons eu occasion d'être renseigné sur le rapport qui est adressé au ministre. Il est décisif et concluant, et l'Académie, si elle daigne donner à son tour son avis, n'aura qu'à enregistrer les faits pratiques accomplis sans elle. Dr Q.

NÉCROLOGIE.

Mort de Fernand Papillon.

(Le 2 janvier 1874.)

C'est avec bien de la tristesse, mêlée de découragement, que nous annonçons à nos lecteurs la mort d'un de nos plus jeunes collaborateurs, attaché à notre journal depuis l'année 1864.

Fernand Papillon, qui meurt à vingt-six ans, nous fut recommandé par M. Würtz, qui l'aimait beaucoup et avait foi en son intelligence et son avenir.

Laborieux à un âge où l'on se laisse entraîner si facilement, il travaillait sans cesse et avait à seize ans l'ambition d'un homme fait.

Dès l'année 1864 (juin), il rédigeait, pour notre journal, dix leçons de philosophie chimique professées par M. Würtz au Collége de France, et les épreuves revues par le professeur nous revenaient presque sans changement. Papillon avait tout compris et rendu avec élégance ces théories abstraites.

Depuis, il ne nous a plus quitté et nos lecteurs ont pu lire ses articles intéressants, dont celui qui paraît dans ce numéro sera malheureusement le dernier.

La maladie qui l'a enlevé si promptement fut celle à laquelle succomba Gerhardt, une péritonite suraiguë.

Nous l'avions vu il n'y avait pas dix jours; il était venu prendre les épreuves du Mémoire sur le sang, que nos lecteurs trouveront dans ce numéro, et, le croirait-on, il nous les renvoyait jeudi, 1er janvier, avec ce mot au bas du bon à tirer : « Cher docteur, depuis samedi je suis très-souffrant et ne pense pas me lever avant longtemps..... » Hélas! la mort l'a couché pour toujours dans le tombeau.

Bon et honnête Papillon, c'est bien à toi aussi que s'adressent ces vers du poète :

Au banquet de la vie, infortuné convive,
J'apparus un jour, et je meurs!

Dr Q.

Voici les deux notes publiées à l'occasion de sa mort par les journaux le *Temps* et la *Liberté* :

Nous recevons une douloureuse nouvelle. Un écrivain scientifique, dont les lecteurs du *Temps* ont pu apprécier le mérite, M. Fernand Papillon, vient de mourir de mort presque subite. Il y a huit jours à peine, M. Papillon accompagnait à sa dernière demeure l'un de ses amis, le docteur Legros, et consacrait ici même à sa mémoire quelques lignes émues : c'est en revenant chez lui que M. Papillon sentit les premières atteintes du mal qui devait l'emporter. Cependant, nul ne croyait à un dénoûment tragique; l'indisposition paraissait légère, et il semblait que la jeunesse et l'énergie du malade dussent en triompher aisément.

M. Fernand Papillon avait acquis, très-jeune encore, les meilleurs titres à l'estime du public scientifique. Il possédait une érudition réelle, embellie par un remarquable talent d'écrivain. Ses articles de la *Revue des Deux Mondes*, très-goûtés et très-appréciés à l'époque encore récente où ils ont paru, venaient d'être réunis en volume à la librairie Didier. Il nous avait apporté cette excellente série en nous priant d'en rendre compte et de nous hâter, s'il était possible, car il songeait déjà, nous disait-il, à en préparer la suite. Nul mieux que lui ne pouvait se croire plus maître de l'avenir. Après des débuts assez difficiles, il s'était fait un nom, une originalité, une popularité légitime; il se voyait enfin à la veille de triompher des embarras matériels de la vie. Sa mort sera accueillie par un universel sentiment de compassion et de regrets, et ceux qui l'ont particulièrement connu n'oublieront pas qu'il joignait à un sérieux et solide savoir le commerce le plus sympathique, les plus séduisantes qualités du cœur et de l'esprit.

(*Le Temps.*) AD. LE REBOULLET.

Un de nos camarades, un des rédacteurs scientifiques de la *Liberté*, M. Fernand Papillon, bien connu de nos lecteurs, est mort inopinément hier, à l'âge de vingt-six ans. Collaborateur de la *Revue des Deux Mondes*, fréquemment cité à l'Académie des sciences à l'occasion de ses nombreux travaux, M. Fernand Papillon avait su conquérir dans la science, par son travail, par son intelligence et sa volonté, une place que des hommes plus âgés que lui de vingt années pourraient ambitionner.

Né à Belfort en 1847, il avait fait ses études au Lycée de Colmar, où il avait puisé le goût de la chimie, qui devint sa passion dominante. Peu de temps après son arrivée à Paris, il recueillait et publiait, à l'âge de dix-huit ans, les leçons de chimie professées par M. Würtz au Collége de France (1). Il avait attiré l'attention de ce maître éminent à la suite de l'éloge qu'il avait fait de Gerhardt, l'un des chefs de la théorie chimique actuelle. Aussi fut-il admis avec empressement dans les laboratoires de M. Würtz à l'École de médecine, et de M. Robin à l'École pratique de cette Faculté.

C'est dans ce laboratoire qu'il a acquis la certitude que l'on pouvait substituer, dans les os des animaux, du phosphate de magnésie, du phosphate de strontiane au phosphate de chaux, ce qui est venu démontrer ce principe que la vie n'est pas liée nécessairement à l'existence de facteurs déterminés, mais que ceux-ci peuvent être remplacés par d'autres suivant la nature du milieu où se trouve placé l'être vivant (2). En 1870, il a publié un *Manuel des humeurs*, ouvrage dans lequel se trouvent résumés les travaux les plus modernes avec une clarté et une précision admirables.

Il faut signaler les divers Mémoires qui ont été adressés l'an dernier à l'Académie des sciences en son nom et en celui du signataire de cet article, sur divers sujets, notamment sur les recherches qu'ils ont faites ensemble au laboratoire de Concarneau (3), fondé par M. Coste, dont la science déplore la perte.

Mais Fernand Papillon ne cultivait pas seulement les sciences. Tout le monde connaît les articles remarquables qu'il a écrits dans la *Revue des Deux Mondes*. Ces articles viennent d'être réunis dans un livre intitulé : *La Nature et la Vie*. Il travaillait depuis longtemps à un grand ouvrage sur les rapports de la philosophie avec la science, lequel devait former trois volumes.

Que dirai-je maintenant du caractère de Fernand Papillon? Rien n'a égalé son affabilité et son dévouement sincère à ses maîtres et à ses amis, parmi lesquels se trouvent de grands noms tels que ceux de MM. Würtz, Ch. Robin, Sédillot, de Résumat. Il assistait samedi dernier aux obsèques d'un ami commun, Ch. Legros, qui venait de succomber victime de la science. C'est de ce jour qu'a commencé la maladie qui l'a emporté. La mort récente de son père, qui était médecin de première classe, l'avait déjà profondément attristé. Ces émotions et les fatigues nécessitées par l'achèvement de ses travaux, l'ont déprimé au point de ne pouvoir résister à une péritonite due sans doute à un refroidissement qu'il ressentit ce jour même.

(La Liberté.) Dr A. Rabuteau.

PUBLICATIONS NOUVELLES.

La nature et la vie. — *Faits et doctrines;* par F. Papillon. — 1 beau vol. in-8°. Librairie académique de Didier, 1874. — Prix : 5 francs.

Ce n'est pas au *Moniteur scientifique* qu'il appartient de louer l'auteur de cet ouvrage. Nous nous bornerons, pour donner une idée du contenu du volume que publie aujourd'hui notre collaborateur, à reproduire quelques lignes de la préface et la table des chapitres.

« Ce volume, dit l'auteur, comprend une série d'études, se rapportant toutes à l'activité

(1) Voir *Moniteur scientifique*, années 1864 et 1865.
(2) *Moniteur scientifique*, avril 1873.
(3) *Moniteur scientifique*, janvier 1874.

des forces de la nature et particulièrement de la vie. Le seul rapprochement de ces morceaux a permis de faire un tout méthodique et homogène, où la rigueur des détails est associée avec la généralité des doctrines, et la physionomie précise de chaque groupe de phénomènes distinctement marquée dans le tableau des rapports universels et intimes qui lient tout. On a de la sorte un exposé comprenant sous une forme élémentaire, dans un langage débarrassé de l'appareil technique, les vérités les plus essentielles établies récemment par la physique, la chimie et la biologie, touchant le mécanisme des énergies naturelles et les dispositions solidaires des ressorts fondamentaux du monde, et surtout du monde vivant. »

Voici maintenant la table des chapitres :

Préface. — La constitution générale de la matière et le nouveau dynamisme. — La philosophie de la nature et les idées de Leibnitz. — La constitution générale des êtres vivants. — La lumière et la vie. — La chaleur et la vie. — L'électricité et la vie. — Les odeurs et la vie. — Les médicaments et la vie : Progrès récents de la thérapeutique. — Les régénérations et les greffes animales. — Les ferments, les fermentations et la vie. — Les grandes épidémies, le choléra indien. — La physiologie de la mort. — La mort apparente et la mort réelle. — L'hérédité en physiologie, en médecine et en psychologie.

Traité de chimie hydraulique ; par M. Jules Lefort, de l'Académie de médecine. 1 vol. in-8°, de 800 pages. — Deuxième édition. — Prix : 12 francs. — Chez J.-B. Baillière et fils, éditeurs, rue Hautefeuille, 18, à Paris.

Au moment où la question des eaux potables est à l'ordre du jour, il est indispensable de connaître tout ce que l'on sait sur ce sujet si important, et nous croyons devoir rappeler à nos lecteurs l'excellent ouvrage paru en juin dernier et duquel nous avons reproduit dans ce journal l'historique si intéressant de la découverte de la composition de l'eau.

Traité théorique et pratique d'hydrothérapie, comprenant les applications de la méthode hydrothérapique au traitement des maladies nerveuses et des maladies chroniques ; par M. le docteur Beni-Barde, médecin en chef de l'établissement hydrothérapique d'Auteuil, lauréat de l'Académie de médecine, membre de la Société d'hydrologie. — 1 vol. grand in-8°, de 1,040 pages, orné de nombreuses figures dans le texte. — Prix : 16 francs. — En vente chez Georges Masson, 17, place de l'Ecole-de-Médecine, à Paris.

Traité de Pharmacie, de Soubeiran. — Huitième édition, entièrement refondue par M. J. Regnauld, professeur à la Faculté de médecine de Paris, directeur de la pharmacie centrale des hôpitaux, membre de l'Académie de médecine. — 2 forts volumes in-8°, enrichis de nombreuses figures dans le texte. Le premier volume, de 860 pages, est seul en vente aujourd'hui. — Prix de chaque volume : 10 francs. — Chez Georges Masson, libraire, place de l'École-de-Médecine, à Paris.

« Le *Traité de Pharmacie* de Soubeiran, a dit M. Wurtz, n'est point seulement un compendium d'officine, c'est un ouvrage d'éducation professionnelle, sévère et scientifique dans la méthode, simple et correct dans la forme, complet et lumineux dans les détails. Traduit dans toutes les langues de l'Europe, il est devenu le livre classique de la pharmacie moderne. »

Traité des matières colorantes artificielles dérivées du goudron de houille ; par P. Bolley et E. Kopp, professeurs de chimie industrielle à l'École polytechnique de Zurich. Traduit de l'allemand et augmenté des travaux les plus récents par le docteur L. Gautier. — Paris, 1874. — 1 vol. grand in-8° de 450 pages, avec 26 belles gravures dans le texte. — Chez Savy, éditeur, 24, rue Hautefeuille. — Prix : 10 francs.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

39336 Paris. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE, et COCK, rue de Rivoli, 144.

Fig 6

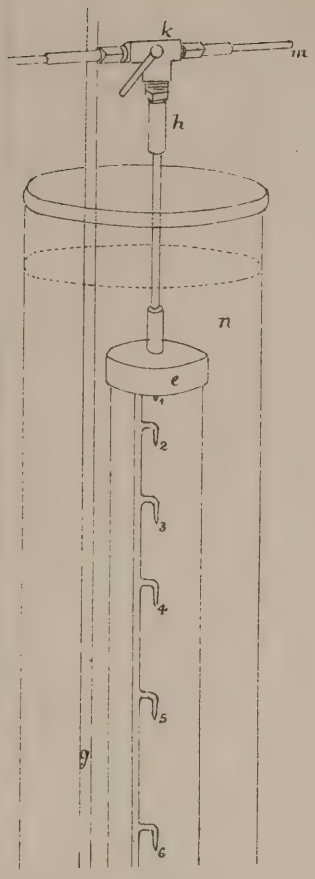


Fig. 7.

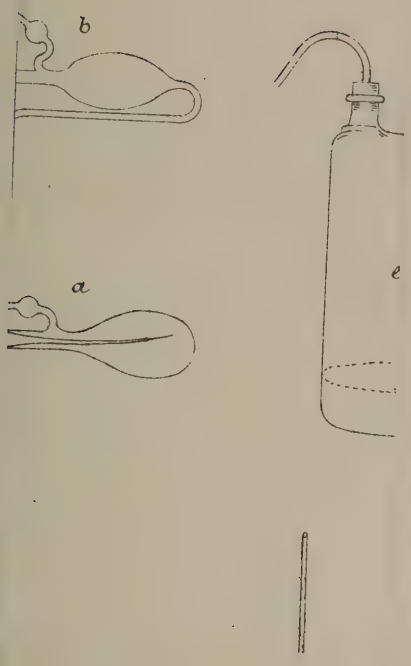


Fig 1.

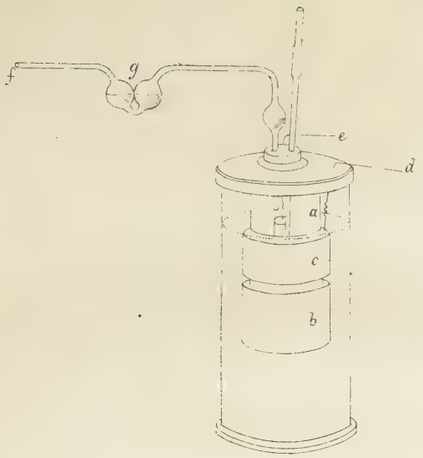


Fig 2.

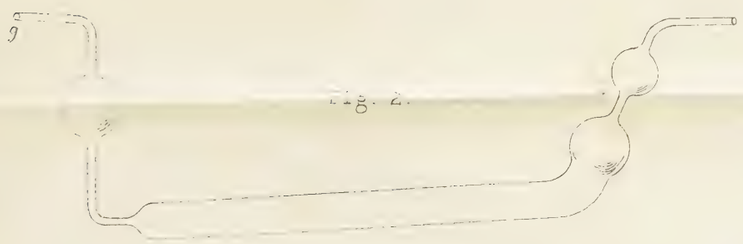


Fig 3

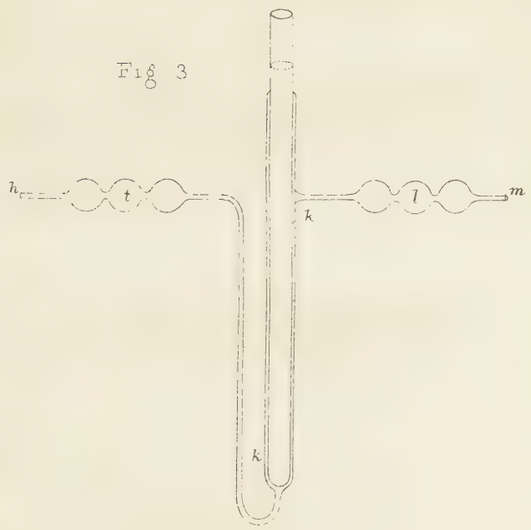


Fig 4.

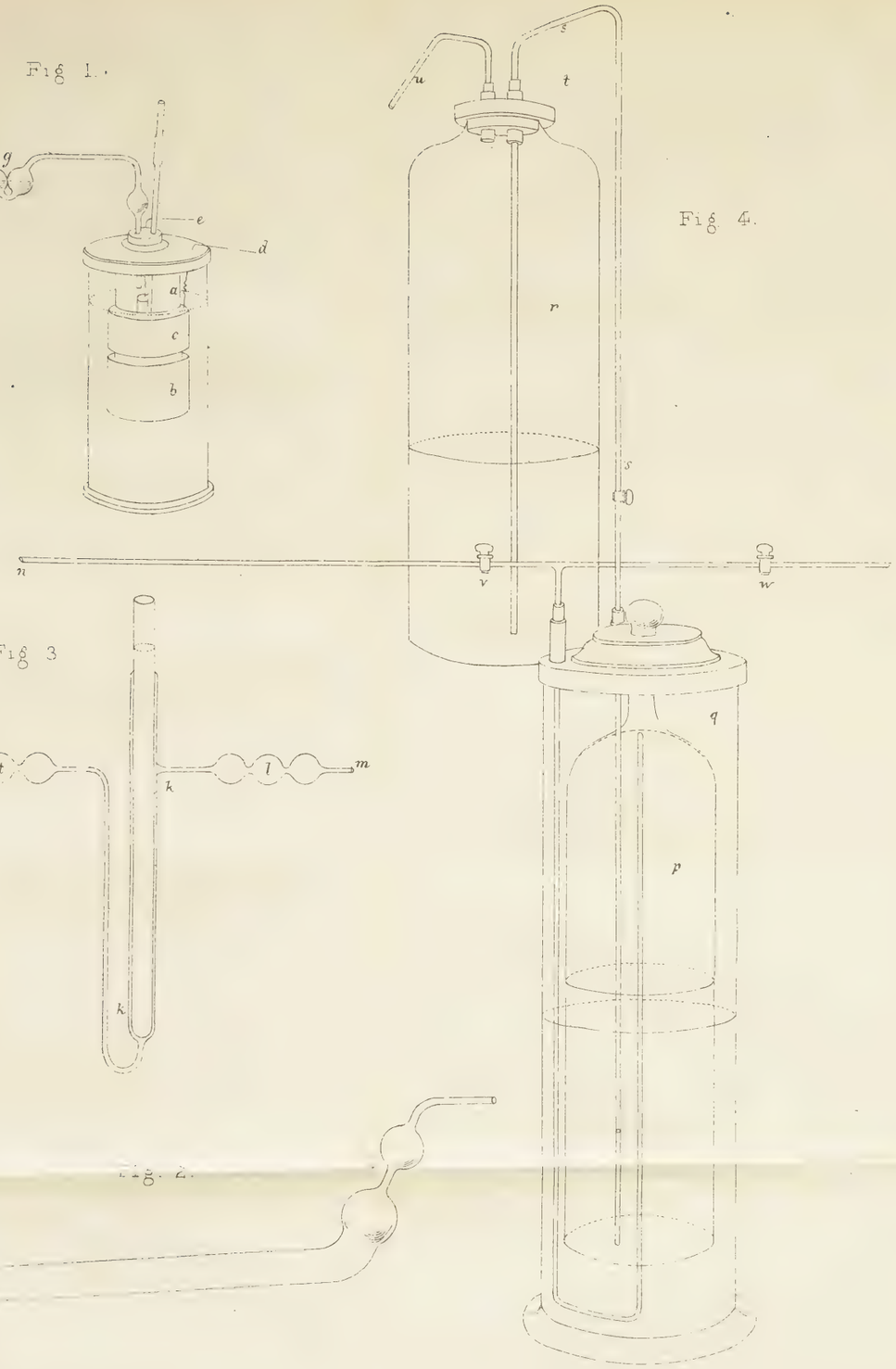


Fig 7.

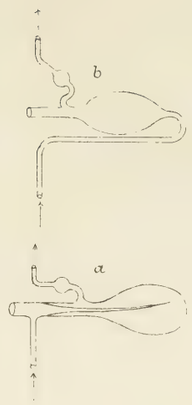


Fig 8

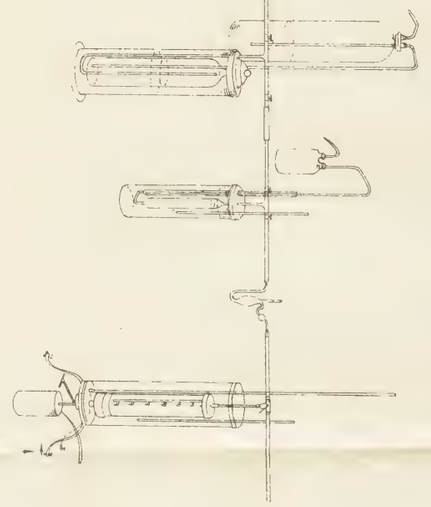


Fig 5.

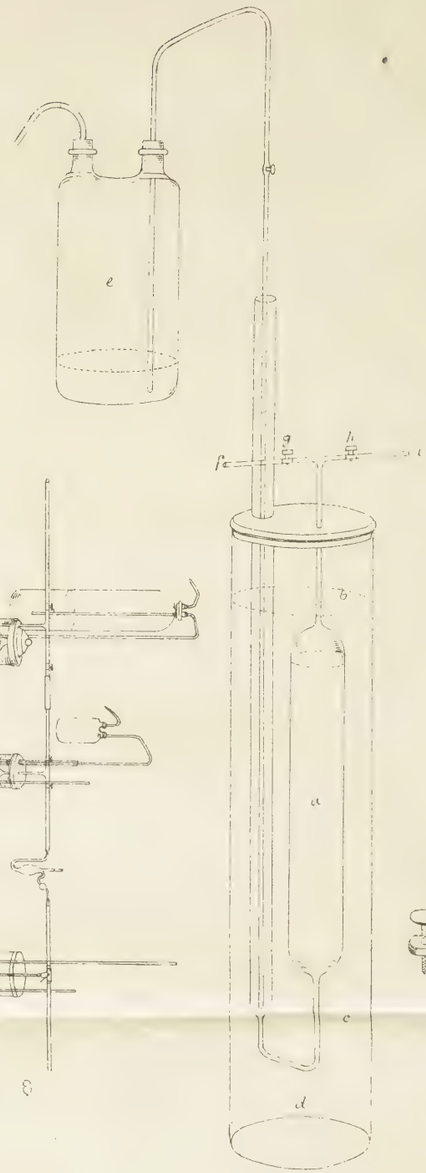
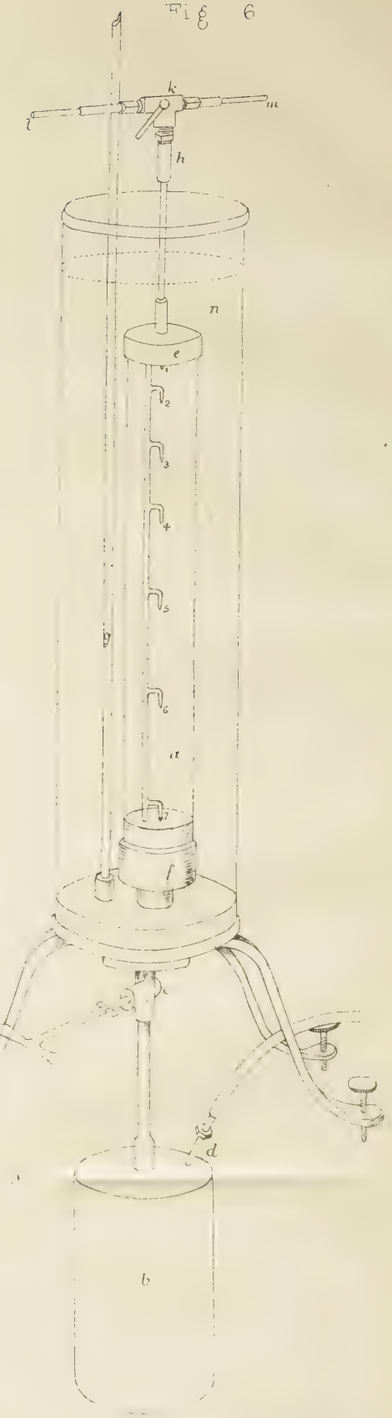


Fig 6



Mémoire de M. Brodie_Moniteur Scientifique. 1874.

Lith. Hennet, 7 P. Dauphine

LIBERTÉ. — ÉGALITÉ. — FRATERNITÉ.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE.

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉLS.

Travaux publiés à l'étranger.

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES.

JOURNAL MENSUEL.

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.
On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

386e Livraison. FÉVRIER. Année 1874.

SOMMAIRE.

Pages

De la préparation de l'acide oxalique au moyen de la sciure de bois, du son et du lignose ; par M. William Thorn, à Stuttgart..... 99

Détermination qualitative et quantitative de l'acide hypochloreux en présence du chlore, de l'acide chloreux et de l'acide chlorique ; par M. W. Wolters..... 109

Les savons mous et leurs falsifications ; par M. le docteur Vohl..... 112

Sur quelques produits d'oxydation et de décomposition des dérivés de la morphine ; par MM. L. Mayer et C.-R.-A. Wright..... 120

Les alcools du silex et du quartz ; par M. le professeur Emerson Reynolds. 125

Académie des sciences..... 128

SÉANCE DU 29 DÉCEMBRE 1873. — M. Trécul et M. Pasteur. — Élections de MM. Lockyer et Roche comme correspondants dans la section d'astronomie. — Recherches sur l'isomérie dans les matières albuminoïdes ; par M. A. Béchamp. — Action de l'eau sur le plomb laminé ; par M. H. Marais. — Recherches sur l'hydrure d'arsenic ; par M. Engel. — Synthèse de l'oxalyl-urée ; par M. Grimaux. — Nouvelle disposition de la pile à sulfate de cuivre ; par M. Trouvé. — Coloration des oiseaux, comparée à leur distribution géographique ; par M. Alphonse Milne-Edwards. — Les trombes et les tourbillons ; par M. Mouchez. — Sur les effets du chanvre indien ; par M. A. Naquet, etc..... 128

SÉANCE DU 5 JANVIER 1874. — Élection de M. Fremy comme vice-président de l'Académie. — M. de Quatrefages, avant de quitter le fauteuil, dresse le bilan de l'état de l'Académie. — Sur la conductibilité des tensions magnétiques ; par M. Jamin. — Recherches sur l'urine ammoniacale ; ses dangers et les moyens de les prévenir ; par MM. Gosselin et A. Robin. — Discussion. — Sur une ascension du ballon le *Jules Favre*, en Russie ; par M. W. de Fonvielle. — Sur les conditions de la formation du borax octaédrique ; par M. Gernez. — Sur l'absorption du gaz ammoniacal sec par le sucre de canne ; par M. E. Laborde, etc., etc..... 131

SÉANCE DU 12 JANVIER. — Sur la chaleur dégagée dans les combinaisons de l'azote avec l'oxygène ; par M. Berthelot. — Du chloral et de sa combinaison avec les matières albuminoïdes ; par M. J. Personne. — Sur un papier réactif de l'urée ; par M. Musculus. — Sur le papier réactif à l'alizarine de MM. Jean Gerber et Edmond Dolfus, etc., etc..... 135

Page

Séance du 19 Janvier. — Sur les températures observées en 1873; par MM. Becquerel. — Formation thermique des oxydes de l'azote, dans l'état gazeux, depuis leurs éléments; par M. Berthelot. — La pénurie des budgets des laboratoires consacrés aux sciences. — Élections de MM. Huggins et Newcomb comme correspondants de la section d'astronomie. — Sur la découverte d'un gisement de bismuth en France; par M. Ad. Carnot. — Mode de production du phosphore noir; par M. Ritter. — Sur l'existence de deux modifications isomériques du sulfate de soude anhydre; par M. L.-C. Coppet. — Sur la solubilité de l'acide succinique dans l'eau; par M. E. Bourgoin. — Comité secret et classement des candidats pour la section d'anatomie et de zoologie. — Élection de M. Paul Gervais, etc., etc..... 136

Les urines ammoniacales à l'Académie de médecine..... 143

Recherches expérimentales sur l'action de l'électricité sur les gaz (Suite et fin); par M. B.-C. Brodie..... 147

La chimie des corps organisés ou chimie physiologique; par M. Ch. Blondeau..... 170

Notices diverses..... 185

Nouvelles de la Société chimique..... 192

Publications nouvelles..... 192

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Les Merveilles de la Photographie; par M. Gaston Tissandier. — Ouvrage illustré de 65 vignettes par Jahandier, etc., et d'une planche tirée à la presse photoglyptique. Charmant volume in-18, faisant partie de la *Bibliothèque des merveilles*, de Charton, éditée par Hachette et Comp. — 1 vol. de 380 pages. — Prix : 2 fr. 25.

Annuaire pour l'an 1874, publié avec des notices scientifiques, par le Bureau des longitudes. 1 vol. in-18. — Prix : 1 fr. 50. — Cet *Annuaire*, d'une utilité incontestable, contient, cette année, la deuxième partie du Mémoire de M. Faye sur la constitution physique du Soleil. — 7 planches hors texte, dont 4 coloriées, servent à l'intelligence du Mémoire de l'auteur.

Traité des matières colorantes artificielles dérivées du goudron de houille; par P. Bolley et E. Kopp, professeurs de chimie industrielle à l'École polytechnique de Zurich. Traduit de l'allemand et augmenté des travaux les plus récents par le docteur L. Gautier. — Paris, 1874. — 1 vol. grand in-8° de 450 pages, avec 26 belles gravures dans le texte. — Chez Savy, éditeur, 24, rue Hautefeuille. — Prix : 10 francs.

Les Merveilles de l'industrie, suite aux *Merveilles de la science*; par Louis Figuier.

Cet ouvrage, en cours de publication, et dont 10 séries sont en vente, est orné d'un grand nombre de gravures qui seront au moins au nombre de 1,000, et dont la valeur artistique ne peut être dépassée dans un pareil ouvrage. L'auteur a adopté un plan régulier pour la suite des notices qui composeront son recueil. Il distribue en quatre groupes les industries qui existent aujourd'hui en France et à l'étranger :

1° Les industries chimiques; 2° les industries mécaniques; 3° les industries des mines et des métaux; 4° les industries agricoles et alimentaires.

Les 10 premières séries, formant le 1er volume, ont paru. — Prix : 10 fr. — En vente chez Furne, Jouvet et Cie, 45, rue Saint-André-des-Arts. Paris.

DE LA PRÉPARATION DE L'ACIDE OXALIQUE
AU MOYEN DE LA SCIURE DE BOIS, DU SON ET DU LIGNOSE.

Par William Thorn, à Stuttgart.

I
PRÉPARATION DE L'ACIDE OXALIQUE AU MOYEN DE LA SCIURE DE BOIS.

D'après les indications qui existent sur ce sujet, l'acide oxalique se prépare en grand, en chauffant un mélange déterminé de lessive de soude et de potasse avec de la sciure de bois.

On a constaté, il y a longtemps déjà, que, dans cette opération, la potasse ne peut pas être remplacée entièrement par la soude; c'est aussi ce qui a été mis en évidence par Possoz (1).

Par la réaction de la soude seule sur le bois, il ne se produit que peu d'acide oxalique, quelquefois des traces seulement. Possoz cependant est arrivé à en obtenir de plus grandes quantités en faisant réagir plus de soude, en employant, par exemple, 4 parties NaOH pour 1 partie de bois, et ne chauffant que vers 150 à 180 degrés; mais ce chimiste n'a pas indiqué quelles sont les quantités qu'il a obtenues. En employant du son à la place du bois, il a pu produire 90 pour 100 d'acide oxalique; mais, en grand, il ne croit pouvoir compter que sur 50 pour 100.

Je ne sais si l'usage du son s'est introduit dans les fabriques, mais je ne crois pas qu'il en soit ainsi, attendu que le rendement est trop faible pour la quantité de soude employée, que la régénération de la soude est coûteuse et que le prix du son est relativement élevé.

Il est, au contraire, bien connu, que, dans plusieurs fabriques, on emploie la sciure de bois pour la préparation de l'acide oxalique; mais il n'a été publié jusqu'à présent que fort peu de chose sur les proportions dans lesquelles il faut faire réagir les alcalis pour obtenir le rendement le plus avantageux. Il m'a, en conséquence, semblé utile de rendre publics les résultats des recherches que j'ai faites sur ce sujet.

Pour la préparation des mélanges, on se servit d'un vase rond en fer ayant 5 centimètres de hauteur, 10 centimètres de diamètre inférieur et 13 de diamètre supérieur. La sciure de bois fut portée dans la lessive bouillante, forte de 30 à 40° Baumé; le tout fut ensuite chauffé encore sur un feu nu et continuellement remué. Si la lessive est concentrée à 42° Baumé, elle est absorbée par la sciure de bois et on s'évite ainsi le retournement pénible de la masse.

Dans le cours de mes expériences, j'ai remarqué qu'il y avait des différences dans le rendement, suivant que le chauffage s'opérait sur des couches plus ou moins épaisses. En raison de ce fait, on exécuta une seconde série d'essais dans lesquels le chauffage de la masse était fait dans des assiettes plates, en tôle, où elle était disposée en couche dont l'épaisseur ne dépassait pas 1 à 1^{cm}.5. La sciure employée dans ces expériences était de la sciure de bois de sapin contenant 15 pour 100 d'eau hygroscopique. Pour doser l'acide oxalique formé, on traita par l'eau chaude 1 gramme de la masse fondue, on acidula la solution d'acide acétique, on chassa l'acide carbonique par l'ébullition, et on précipita l'acide oxalique par le chlorure de calcium. Le précipité d'oxalate de chaux que l'on obtint fut lavé, séché et pesé, et de ce poids on déduisit la quantité d'acide oxalique fournie par 100 parties de bois.

Préparation par la fusion de la sciure de bois avec de la soude seule.

On porta la sciure de bois dans de la soude dans la proportion de 2 à 4 poids d'hydrate de soude pour 1 poids de bois. Les résultats furent les suivants :

50 grammes de sciure de bois fondus avec 100 grammes de soude dans un vase de fer donnèrent :

A 200° centigrades.....	36.0	d'acide oxalique	pour 100 de bois.
A 240° —	33.2	—	—

(1) *Wagner's Jahresbericht der chemischen Technologie*, pour 1858, p. 119. — *Polytechnisches Journal*, vol. CL, p. 382.

Chauffés en couches minces, ils fournirent :

A 200° centigrades..... 34.68 d'acide pour 100 de bois.
A 220° — ..... 31.60 —

Avec 25 de bois sur 100 de soude, on obtint, par la fusion en vase de fer :

A 240° centigrades..... 42.30 pour 100 d'acide oxalique.

En chauffant en couche mince :

A 240° centigrades..... 52.14 pour 100.

La couleur de la masse passa du brun en un beau jaune de curcuma. Chauffée au-dessus de 180 degrés, elle prit une couleur verte qui changea jusqu'au vert brun. A une température plus élevée encore, elle répand une odeur légèrement désagréable qui fait craindre une décomposition plus profonde. Le chauffage au-dessus de 200 degrés avait besoin d'être surveillé avec beaucoup de soin, car si la température monte brusquement, elle peut dépasser le degré nécessaire, et alors l'acide oxalique qui s'est formé se décompose de nouveau ; c'est ce qui a lieu surtout dans les expériences avec de petites quantités de soude.

Production d'acide oxalique au moyen de la sciure de bois et d'un mélange de potasse et de soude fondus en couche épaisse.

Lorsqu'on prépare le fondant avec un mélange d'hydrates de potasse et de soude, on doit, d'après les renseignements connus jusqu'à présent, obtenir un rendement d'acide oxalique égal et même supérieur à celui que donne la potasse seule.

Quant aux proportions les plus avantageuses à employer pour ce mélange, elles sont indiquées d'une manière très-diverses.

D'après un compte-rendu de Fleck (1), dans la fabrique de Roberts, Dale et Comp., à Warrington (Lancashire), on employait 1 partie et demie KOH et 1 partie NaOH. D'après une autre information, on emploie 1 équivalent de potasse pour 2 équivalents de soude, ce qui correspond approximativement à 1 partie KOH et 1 partie et demie NaOH. Dans la fabrique de Kuhneheim, à Berlin, on emploierait un mélange atomique de KOH et NaOH, proportion presque identique à celle citée par Fleck.

En partant d'un mélange de 10 parties KOH, 90NaOH, et 50 sciure de bois, j'ai observé que, lorsque les alcalis sont pris dans cette proportion, la masse subit une décomposition particulière. Sa couleur passait toujours du jaune brun au jaune verdâtre, que le chauffage fût lent ou rapide. A 180 degrés, elle avait la consistance d'une pâte épaisse et fut couverte d'un nuage épais qui se dégagea de son sein. Lorsqu'on écarta le feu, la température, montant lentement d'abord, puis plus rapidement, s'éleva au-dessus de 360 degrés dans l'espace de quelques minutes. La masse se gonfla en présentant des formations cratériformes et dégagea en même temps de grandes quantités de gaz inflammable. La décomposition ne put être arrêtée, même en insufflant un violent courant d'air froid. Chaque fois que j'ai répété l'expérience avec ces proportions, j'ai observé le même phénomène.

Avec un mélange de 20 parties KOH, 80 parties NaOH, et 5 parties bois, la température pourrait déjà s'élever à plus de 200 degrés, sans qu'une décomposition aussi profonde se manifestât.

Plus on augmente la quantité de potasse, plus la masse fondue devient foncée, en passant du jaune au brun, et plus aussi la température est élevée pour la même consistance de la masse.

La manière de se comporter des fondants varie aussi un peu, suivant qu'on les chauffe lentement ou rapidement. Au delà de 200 degrés, la masse redevient plus coulante et se gonfle avec tant de force qu'elle peut déborder le vase avant qu'une plus grande élévation de température ait le temps de la rendre plus épaisse; c'est ce qui me rendait difficile de chauffer à une température plus élevée. J'ai pu, au contraire, y arriver facilement en laissant refroidir à 60-80, et remuant souvent afin d'éviter la formation de grumeaux et de faire prendre à la masse une consistance terreuse et poreuse. En chauffant alors une se-

(1) *Wagner's Jahresbericht*, 1862, p. 515. — *Polytechnisches Journal*, vol. CLXII, p. 281).

conde fois, la masse est, à la même température, beaucoup plus visqueuse et peut être portée vers 200 à 250 degrés. A cette température, une partie de la matière organique se décompose, ce que je reconnais à ce que l'extrait aqueux du fondant est d'une couleur beaucoup plus claire que celui qu'il fournit lorsqu'il est moins fortement chauffé ; mais la production d'acide oxalique est augmentée par cette température, ce que prouvent les expériences suivantes, dans lesquelles le bois et la potasse ont été fondus ensemble dans le rapport de 50 à 100 et avec des proportions variables de KOH et NaOH.

La durée de la fusion a été de trois quarts d'heure à une heure.

RAPPORT de KOH à NaOH	TEMPÉRATURE	NOMBRE D'EXPÉRIENCES	CENTIÈMES D'ACIDE OXALIQUE
20 : 80	190° C.	2	19.78
»	200	1	21.50
»	240	2	30.04
30 : 70	190	3	21.38
»	240	4	38.89
40 : 60	190	1	14.00
»	200	3	30.35
»	240-245	4	43.70
50 : 50	200	2	25.76
»	240-245	4	39.04
60 : 40	200	3	30.57
»	240-245	4	42.67
80 : 20	200-220	4	45.59
»	240	3	61.32
90 : 10	240	2	64.24
100 : 0	240-245	3	65.51

D'après ces expériences, l'emploi d'un mélange de potasse et de soude n'a, dans aucun cas, donné un rendement d'acide oxalique aussi grand que celui qui est fourni par la potasse seule. Mais des résultats essentiellement différents furent obtenus en chauffant la matière en couche mince sur le plateau de fer.

Production d'acide oxalique au moyen de la sciure de bois et d'un mélange de potasse et de soude, chauffés en couche mince.

La sciure de bois fut portée de nouveau dans la lessive bouillante et forte de 42° Baumé ; la proportion fut de 50 grammes de bois pour 100 grammes d'hydrate de potasse. Toute la lessive fut par conséquent absorbée par la sciure de bois ; le mélange fut ensuite chauffé sur le plateau de fer en couche de 1 centimètre environ d'épaisseur.

En remuant fréquemment, on a, autant que possible, empêché la masse de fondre. Au-dessus de 200 degrés, la fusion se manifeste plus ou moins, et la masse, qui avait la forme d'une poudre grossière, prend une consistance humide et grumeleuse ; cela a lieu à un degré beaucoup plus prononcé avec un mélange d'alcali qu'avec la potasse seule. Dans ce dernier cas, la couleur du produit final est aussi plus foncée. Chauffée en couche mince, la masse reste beaucoup plus poreuse que lorsqu'elle est chauffée en couche épaisse, ce qui favorise son contact avec l'air. L'augmentation de ce contact agit favorablement en facilitant l'évaporation de l'eau et l'oxydation de la fibre du bois, ce qui influe aussi sur l'augmentation de la quantité d'acide oxalique, ainsi que l'indiquent les résultats des expériences suivantes :

On employa de nouveau 50 grammes de sciure de bois sur 100 grammes d'alcali. Le chauffage dura de une heure à une heure et demie.

RAPPORT de KOH à NaOH	DEGRÉS DE CHALEUR CENTIGRADES	NOMBRE des EXPÉRIENCES	CENTIÈMES D'ACIDE OXALIQUE
0 : 100	200-220	2	33.14
10 : 90	230	2	58.36
20 : 80	240-250	4	74.76
30 : 70	240-250	3	76.77
40 : 60	240-250	6	80.57
60 : 40	240-250	6	80.08
80 : 20	245	4	81.24
100 : 0	240-250	6	81.23

Avec cette méthode de chauffer en couche mince et en évitant autant que possible la fusion de la masse, le rendement en acide oxalique est, d'après ces expériences, beaucoup plus considérable. Ces expériences montrent en même temps qu'un mélange de 40 KOH et 60 NaOH produit le même effet que 100 de KOH seule, proportion qui revient sensiblement à 1 équivalent KOH pour 2 équivalents NaOH. Mais le rendement d'acide oxalique diminue rapidement lorsqu'on opère avec de petites quantités de potasse.

Production d'acide oxalique en chauffant en couches minces de la sciure de bois et de l'alcali, et en dirigeant en même temps sur le mélange un courant d'air chaud.

Le résultat des expériences citées en dernier lieu m'a conduit à en faire d'autres dans lesquelles je dirigeais sur la masse chauffée en couche mince un faible courant d'air chaud. La masse resta longtemps sous forme de poudre; ce ne fut qu'à 220 degrés qu'elle commença à se ramollir. Sa couleur, qui, jusqu'à cette température, était brune, devint noire; des taches noires se produisirent d'abord isolément, puis elles s'étendirent rapidement sur toute la masse.

En employant de l'air à 100 degrés, on chauffa à 215 degrés; la température s'éleva alors d'elle-même à 240 degrés, en même temps que la masse devint brun foncé. Dans une expérience où j'ai employé un mélange de KOH et de NaOH, la réaction ne fut pas aussi forte et la masse resta beaucoup plus claire que dans l'emploi de la potasse seule.

Lorsqu'on employa de l'air chauffé à 120 degrés, la température monta rapidement de 19 à 250 degrés, et en dirigeant de l'air chaud dans la masse, on abrégea considérablement le temps nécessaire pour le chauffage.

Les expériences qui furent faites avec 50 grammes de sciure de bois pour 100 grammes KOH ont donné les résultats que voici :

TEMPÉRATURE de L'AIR INSUFFLÉ	TEMPÉRATURE A LAQUELLE ON CHAUFFA	TEMPÉRATURE PRISE PAR LA MASSE APRÈS LE CHAUFFAGE	NOMBRE des EXPÉRIENCES	CENTIÈMES D'ACIDE OXALIQUE
120 degrés.	220 degrés.	250 degrés.	2	78.27
100 —	215 —	240 —	2	82.08
100 —	200 —	240 —	2	82.60
100 —	190 —	240 —	2	79.52
100 (1) —	190 —	250 —	2	80.64

Le rendement ne fut pas plus grand que sans l'emploi d'air chaud, mais il a fallu moins de temps pour la production de l'acide oxalique.

(1) Le mélange consistait en 40 grammes KOH, 60 grammes NaOH, et 5 grammes de sciure de bois.

Emploi du manganèse.

Possoz a pris, en 1858, un brevet pour l'Angleterre, d'après lequel, pour éviter la formation d'ulmates, acétates, formiates et carbonates, il faut chauffer vers 160 à 204 degrés 100 parties de son ou d'une autre substance organique avec 100 parties d'hydrate de potasse et 500 parties de manganate de potasse, opération pendant laquelle la température de la fusion ne doit pas passer 260 degrés. Cette méthode pourrait bien être employée si le rendement fourni était plus grand que sans l'emploi du manganate; dans le cas contraire, elle serait beaucoup trop coûteuse.

J'ai cherché si, en saupoudrant avec du manganèse au lieu du manganate de potasse le mélange chaud de sciure de bois et d'alcali, on ne pourrait pas augmenter le rendement en acide oxalique. La sciure de bois avec l'alcali fut chauffée en couche mince et saupoudrée à 150 degrés de 10 grammes de manganèse par 50 grammes de sciure. Avec 50 grammes de sciure de bois, 100 grammes de potasse et 10 grammes de manganèse, j'obtins comme moyenne de quatre expériences, dont les résultats différèrent peu entre eux, 78.64 pour 100 d'acide oxalique. L'addition de manganèse n'eut donc dans ces expériences aucune influence sur le rendement. La température étant trop basse, on n'observa pas de formation de manganate de potasse, et le manganèse paraissait être resté sans altération.

Rendement en acide oxalique dans l'emploi de différentes espèces de bois.

Ces expériences ont été faites avec 50 grammes de sciure de bois sur 40 grammes KOH et 60 grammes NaOH, et le mélange a été chauffé en couche mince vers 240 à 250 degrés. Chacun des résultats suivants est la moyenne de quatre expériences suffisamment concordantes.

	CENTIÈMES D'EAU HYGROMÉTRIQUE	CENTIÈMES D'ACIDE OXALIQUE	CENTIÈMES D'ACIDE OXALIQUE RAPPORTÉ AU BOIS SÉCHÉ A 100 DEGRÉS
Sapin.....	15.0	80.50	94.70
Pin.....	15.0	80.50	94.70
Peuplier.....	14.0	80.10	93.14
Bouleau.....	8.6	79.00	86.43
Chêne.....	6.5	75.12	83.42

Ainsi les bois tendres donnèrent plus d'acide que les bois durs.

Rendement en acide oxalique par l'augmentation de la quantité de bois pour la même quantité d'alcali.

Lorsqu'on augmenta la quantité de bois, celui-ci subit, pendant la formation de l'acide oxalique, un mode de décomposition différent : on vit distinctement qu'il y avait distillation sèche, et, finalement, carbonisation du bois.

Lorsque le mélange était fait dans la proportion de 75 grammes de bois sur 100 grammes KOH, la masse ne commença à fondre qu'à 210 degrés; à 215 degrés, des taches noires isolées, se montrèrent sur la masse colorée en brun clair. La température s'éleva lentement d'elle-même à 250 degrés, et la masse devint complétement noire.

Avec 100 de KOH sur 100 grammes de bois, la coloration noire apparut avant même que la température eût atteint 200 degrés.

Des expériences qui furent exécutées dans cette direction, en vue du rendement d'acide oxalique et dans chacune desquelles on a employé 100 grammes KOH et chauffé à 250 degrés, ont donné les résultats suivants :

POIDS DU BOIS EN GRAMMES	ACIDE OXALIQUE SUR 100 DE BOIS	ACIDE OXALIQUE SUR 100 DE KOH	
50	65.50	32.75	Fondu en couche épaisse.
60	54.56	32.73	
75	52.00	39.00	
80	47.12	37.70	
100	36.15	36.15	
50	81.00	40.49	Chauffé en couche mince.
60	76.30	45.78	
75	68.90	51.76	
80	66.77	53.41	
100	54.14	54.14	

Par le chauffage en couche épaisse, le rendement rapporté au bois ou à la potasse est le plus favorable, d'après les expériences ci-dessus, lorsqu'on augmente beaucoup le bois et qu'on l'emploie dans le rapport de 75 grammes sur 100 de potasse. Par le chauffage en couche mince, le rendement rapporté à la potasse est d'autant plus grand que la quantité de bois est plus considérable.

En raison du bas prix de la sciure de bois, comparativement à celui de l'alcali, il est rationnel de chercher à obtenir un grand rendement d'acide oxalique, non par rapport au bois, mais par rapport à l'alcali. Cependant la direction de la fusion et l'obtention subséquente de l'acide oxalique de la masse fondue présentent des difficultés pratiques qui ne permettent pas de dépasser la proportion de 50 grammes de bois sur 100 d'hydrate de potasse.

Préparation de l'acide oxalique au moyen de la masse fondue.

L'opération à exécuter sur la masse fondue peut être de deux sortes : son extrait aqueux peut être bouilli directement avec un lait de chaux, afin de séparer l'acide oxalique à l'état d'oxalate de chaux ; on peut aussi, lorsqu'on a employé un mélange de potasse et de soude, séparer l'acide oxalique par cristallisation.

Par la première méthode, on obtient, à côté de l'acide oxalique, un précipité considérable de carbonate de chaux, qui exige plus tard, pour sa décomposition, une quantité équivalente d'acide sulfurique; cette méthode entraîne donc une dépense considérable de chaux et d'acide sulfurique; elle demande, en outre, de grands appareils et plus de combustible, attendu qu'elle donne un précipité plus abondant et qu'il faut, par suite, plus de liquide pour la filtration et le lavage.

De plus, il est difficile par cette précipitation d'obtenir de l'acide oxalique pur, car les matières organiques contenues dans la lessive sont retenues avec opiniâtreté par les sels calcaires et donnent, lorsqu'on les décompose par l'acide sulfurique, une solution d'acide oxalique beaucoup plus foncée. L'alcali maintiendra de nouveau le tout à l'état caustique dans la lessive, mais celle-ci, à cause des nombreuses matières organiques qu'elle renferme, ne pourra être employée directement à la fusion, mais devra être évaporée, calcinée et rendue caustique de nouveau par la chaux, de sorte que, dans ce procédé, il faut deux opérations avec la chaux pour produire la causticité. Il est donc beaucoup plus rationnel de séparer l'acide oxalique à l'état d'oxalate de soude; cela nécessite, il est vrai, une opération de plus, mais les inconvénients ci-dessus énumérés sont évités. Dans cette seconde méthode, l'obtention de l'acide oxalique de la masse fondue se compose des cinq opérations principales suivantes :

Préparation de la lessive.

On fait bouillir la masse avec de l'eau jusqu'à ce qu'elle s'y soit presque entièrement dissoute, et on concentre la liqueur obtenue à environ 38° Baumé ou 1.35 de poids spécifique.

Séparation de l'oxalate de soude.

Comme les fondants contiennent une grande quantité de matières organiques, leur solution,

lorsqu'on la concentre, prend une consistance très-grasse, ce qui rend difficile de séparer de la lessive le sel de soude qui cristallise en grains très-fins. Lorsqu'on n'employa que 1 partie de bois sur 4 d'alcali, presque tout l'acide oxalique se sépara, à l'état d'oxalate de soude, pendant le refroidissement de la lessive forte de 38° Baumé, et les eaux-mères purent facilement, par décantation, être séparées du sel, de telle sorte qu'on put obtenir directement un oxalate de soude relativement pur. Mais les circonstances deviennent beaucoup moins favorable lorsque la quantité de bois augmente.

Lorsque le bois et l'alcali ont été employés dans le rapport de 1 à 2, la lessive, après la concentration, est très-visqueuse et ne peut-être séparée de la bouillie de cristaux par décantation ni par la filtration ordinaire; des dispositions particulières sont nécessaires pour opérer cette séparation.

Dans mes expériences sur une petite échelle, j'ai fait usage, pour cet effet, d'une pompe à filtrer de Bunsen. L'eau-mère fut, autant que possible, éloignée des cristaux par aspiration, et ces derniers furent lavés avec de petites quantités d'eau froide, jusqu'à ce que la présence d'acide oxalique pût être nettement démontrée dans le liquide filtré; on obtint ainsi un oxalate de soude brun clair assez pur. Dans la fabrication en grand, la séparation de la bouillie de cristaux pourrait se faire au moyen de presses à filtrer ou de cylindres centrifuges.

L'oxalate de soude se sépare sous la forme d'une poudre sablonneuse dans laquelle on ne peut reconnaître de forme cristalline déterminée; les grains de cette poudre sont de la grosseur des graines de betterave; les plus gros de ces grains sont souvent creux, et c'est surtout sur les parois du vase de cristallisation qu'on remarque souvent des dépôts de pellicules semblables à celles des grains de chanvre.

Dans l'*Annuaire* de Wagner pour 1862, se trouve décrit le procédé suivant pour obtenir l'oxalate de soude de la masse fondue :

On traite la masse par l'eau à 16° centigrades; les carbonates alcalins et les alcalis caustiques se dissolvent tandis que l'oxalate de soude reste à l'état solide. D'après mes expériences, une partie d'oxalate de soude reste bien sans se dissoudre, mais une quantité assez considérable d'acide oxalique se dissout, sans doute à l'état d'oxalate de potasse, et doit être séparée au moyen de la chaux.

Si l'on dissout entièrement le fondant en le faisant bouillir, et qu'après avoir convenablement concentré le liquide on fasse cristalliser l'oxalate de soude, on peut obtenir les eaux-mères presque affranchies d'acide oxalique, et cela pour cette raison que l'oxalate de potasse contenu dans la masse fondue est, par l'ébullition, entièrement transformé en oxalate de soude.

Transformation de l'oxalate de soude en oxalate de chaux.

On dissout dans l'eau bouillante l'oxalate de soude obtenu, on verse graduellement dans le liquide un lait de chaux, dont la chaux excède légèrement la quantité nécessaire, et on fait bouillir pendant deux heures environ. Il est bon d'employer le liquide à l'état assez étendu, sans quoi la transformation se ferait lentement et la décomposition complète exigerait une plus grande quantité de chaux. Si un échantillon filtré, acidulé d'acide acétique et additionné de chlorure de calcium, donne encore un précipité, il faut encore ajouter de petites quantités de lait de chaux. Si la transformation est complète, on soutire la lessive caustique, on fait bouillir plusieurs fois le précipité dans l'eau et on filtre.

Décomposition de l'oxalate de chaux par l'acide sulfurique.

A cet effet, un grand excès d'acide sulfurique est toujours nécessaire. D'après une indication de l'*Annuaire* de Wagner de 1864, page 492, il faut 3 équivalents d'acide sulfurique pour 1 équivalent d'oxalate de chaux, ce que mes expériences confirment. Pour que la réaction de l'acide soit uniforme, il est nécessaire d'ajouter beaucoup d'eau à la masse. On mélange l'oxalate de chaux avec de l'eau, de manière à en faire une bouillie claire, et, pendant qu'on l'agite continuellement, on y verse, petit à petit, la quantité nécessaire d'acide sulfurique de 15 à 20° Beaumé. On ajoute ensuite de l'eau, et on chauffe modérément pendant une ou deux heures en remuant toujours; il faut éviter de chauffer trop fort, parce que la solution en prend facilement une couleur foncée. Lorsque la décomposition est achevée, on sépare le

liquide par le filtre et on lave le sulfate de chaux précipité. Ce dernier doit être souvent retourné en tous sens, car il se ramasse facilement sur lui-même.

Séparation de l'acide oxalique de la solution d'acide sulfurique.

Outre les acides oxalique et sulfurique, la solution obtenue contient aussi du sulfate de chaux. On la concentre à 15° Baumé ou 1.116 de poids spécifique et, après un repos de trois à quatre heures, le plâtre se sépare en petits cristaux semblables à de l'amiante. On les retire du liquide et on concentre celui-ci à 30° Baumé = 1.261 de poids spécifique ; par le refroidissement, l'acide oxalique se sépare en longs cristaux qu'on fait cristalliser une seconde fois, afin de les obtenir purs.

Régénération de l'alcali.

En raison du prix relativement élevé des alcalis, les lessives doivent être utilisées de nouveau dans la fabrication; mais comme elles sont très-chargées de matières organiques, elles en doivent être préalablement affranchies par l'évaporation et la calcination. Si ces deux opérations sont faites directement, on ne parvient pas, malgré une température élevée, à détruire la matière organique de la lessive, parce qu'elle se fond avec l'alcali en une sorte de scorie. On y arrive beaucoup plus facilement en procédant de la manière suivante :

On concentre les lessives à 40° Baumé ou 1.380 de poids spécifique, on les mélange avec une quantité de sciure de bois telle qu'elle en soit complétement absorbée, et on porte la masse sur des plaques de fer ou dans un four à flammes, où on la calcine en couche mince jusqu'à ce que sa lessive, avec de l'eau tiède, ne soit plus que faiblement colorée.

La masse calcinée, d'un gris noir, est un mélange de charbon qui prédomine, de carbonate alcalin et d'alcali caustique; elle est très-poreuse et, pour cette raison, se laisse facilement lessiver. Pour le lessivage, on peut, au lieu d'eau, employer la lessive étendue obtenue pendant la décomposition de l'oxalate de soude par la chaux.

Après l'avoir rendue caustique au moyen de la chaux, on concentre la lessive à 42° Baumé = 1.407 de poids spécifique, pour en faire usage de nouveau dans la fabrication.

II

PRODUCTION DE L'ACIDE OXALIQUE AU MOYEN DU SON.

Dans le *Jahresbericht* de 1858, de Wagner (p. 119), Possoz dit qu'en chauffant du son de froment avec de l'hydrate de potasse il avait obtenu 150 parties d'acide oxalique sur 100 de son; ce nombre m'a paru exagéré et m'a engagé à faire des expériences dans ce sens.

Ces expériences ont été exécutées comme il a été indiqué précédemment pour l'emploi du bois; chaque essai était fait avec 50 grammes de son (contenant 15 pour 100 d'eau hygrométrique) et 100 grammes d'alcali.

Les résultats furent les suivants :

RAPPORT entre KOH et NaOH	DEGRÉS DE CHALEUR CENTIGRADES	NOMBRES DES ESSAIS	ACIDE OXALIQUE pour 100 de son.	
30 : 10	190	2	18.56	Par la fusion en couche épaisse.
100 : 0	185	1	27.76	
»	200	1	40.00	
»	220	2	61.60	
»	245	4	79.47	
»	245	3	82.10	Par le chauffage en couche mince.
»	240 — 270	1	71.08	
40 : 60	240	2	79.80	

On obtient une nouvelle masse blanche ou faiblement colorée en jaune, de laquelle, par

dissolution, concentration et cristallisation, il se sépare de l'oxalate de soude plus pur que dans l'emploi du bois. Cela tient à ce que, la lessive contenant moins de matière organique, la séparation entre le sel et l'eau-mère est beaucoup plus facile.

Dans la décomposition subséquente de l'oxalate de soude par l'acide sulfurique, la solution d'acide oxalique obtenue est moins foncée; l'acide est, par suite, aussi plus pur dès la première cristallisation.

Quant au rendement, le son n'a, d'après mes expériences, aucun avantage sur le bois, en outre qu'il constitue une matière première beaucoup plus coûteuse.

Dans l'Allemagne méridionale, le quintal de son de froment et d'épeautre coûte 2 florins 48 kreutzer (6 fr. 50 c. environ), et on ne peut l'avoir à meilleur marché même en achetant par 100 quintaux.

Influence de la température sur le rendement en acide oxalique.

Dans ces expériences, 250 grammes de sciure de bois et 250 grammes de son furent respectivement mélangés avec 200 grammes de potasse et 300 grammes de soude, et chauffés en couche mince sur une plaque de fer.

Les résultats suivants sont, chacun, la moyenne de deux expériences.

DEGRÉS de CHALEUR CENTIGRADES	ACIDE OXALIQUE		ACIDE OXALIQUE DANS LA MASSE	
	pour 100 de SON	pour 100 de BOIS	pour 100 de SON	pour 100 de BOIS
120	10.14	5.00	5.56	1.15
140	15.13	10.11	8.56	2.60
160	25.64	19.00	9.26	4.82
180	40.00	39.10	15.62	13.24
200	46.15	47.50	18.74	17.14
220	66.16	67.00	22.05	21.00
240	80.65	80.80	24.09	25.01

Ainsi, le rendement est à 180 degrés; plus considérable avec du son qu'avec du bois; au-dessus de 180 degrés cette différence est beaucoup plus petite, et vers 240 degrés elle devient presque nulle.

III

PRÉPARATION DU LIGNOSE ET PRODUCTION DE L'ACIDE OXALIQUE PAR LE CHAUFFAGE DU LIGNOSE AVEC DE LA SOUDE.

La fibre ligneuse se compose principalement de deux choses différentes : la cellulose proprement dite et la substance intercellulaire. La quantité de cette dernière est beaucoup plus grande dans le cœur du bois et dans le vieux bois, que dans le bois jeune et dans l'aubier.

Pour la fabrication du papier, on avait recommandé de traiter d'abord la fibre de bois par l'acide chlorhydrique (1). L'ébullition ou le chauffage avec l'acide chlorhydrique a principalement pour effet de ramollir les cellules, de dissoudre la substance intercellulaire et de la transformer en sucre de raisin; il reste alors une fibre plus pure, qui est plus facilement attaquée et dissoute par les alcalis.

Comme on s'était proposé de rattacher à la préparation de la fibre de bois la production de glycose et d'alcool, il a fallu d'abord déterminer la proportion du bois et de l'acide chlorhydrique, ainsi que la concentration de ce dernier qu'il faut employer pour obtenir la plus grande quantité de glycose avec le moins d'acide possible.

A cet effet, j'ai fait les expériences suivantes :

1° 200 grammes de sciure de bois de sapin (avec 15 pour 100 d'eau hygrométrique) furent

(1) Payen, *Comptes-rendus*, t. LXIV, p. 1167.

bouillis pendant une ou deux heures avec 2 litres d'acide chlorhydrique de 5° Beaumé ou de 1.04 de poids spécifique, c'est-à-dire renfermant 162gr.2 de HCl. La sciure de bois, qui était devenue brune par suite de cette opération, fut lavée jusqu'à la réaction neutre, et le liquide fut neutralisé avec de la soude mélangée avec de l'acétate de plomb et filtré. Par le dosage au moyen de la solution cuprique de Fehling, on trouva 18.12 de glycose pour 100 de bois employé. Le lignose, séché à 100 degrés et d'une couleur brune, pesait 129 grammes correspondant à 64.50 pour 100 du bois employé.

Erdmainn (1), qui donne pour le lignose la formule $C^{18}H^{24}O^{11}$, a obtenu 60 à 65 pour 100 de cette substance. Ce chimiste établit, pour la décomposition de la cellulose la formule suivante :

$$C^{30}H^{46}O^{21} + 2H^2O = C^{18}H^{26}O^{11} + 2C^6H^{12}O^6$$

d'après laquelle la cellulose donnerait 55.33 pour 100 de lignose.

2° 100 grammes de sciure de bois et 1 litre d'acide chlorhydrique de 10° Baumé ou 1.075 de poids spécifique, ce qui correspond à 150 grammes HCl, traités comme précédemment, donnèrent 25 pour 100 de glycose et 51.60 de lignose.

A l'état mouillé, la couleur du lignose était semblable à celle de bois de chêne pourri; à l'état sec, elle était rouge brun. Au dernier lavage du lignose avec une solution de soude très-étendue, le liquide qui s'écoulait était fortement coloré en brun, ce qui n'avait pas lieu avec de la fibre de bois ordinaire.

Pendant que la solution sodique pénètre dans les cellules imbibées d'acide chlorhydrique, l'acide carbonique qui se dégage agit en détruisant la fibre, ce qui pourrait peut-être servir à la préparer pour les opérations subséquentes qu'elle doit subir.

3° 180 grammes de sciures de bois et 800 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de 6°.5 Baumé (76gr. 8 HCl), bouillis ensemble pendant plusieurs heures, donnèrent 20.83 pour 100 de glycose et 62.22 pour 100 de lignose.

Deux expériences avec de la sciure fine de bois de chêne (6.5 pour 100 d'eau) ont donné :

Glycose.	Lignose.
13.22 pour 100	62.75 pour 100
15.43 —	66.11 —

D'après les trois expériences avec du bois de chêne qui précèdent, la production de glycose était la suivante :

	Acide chlorhydrique pour 100 de bois.	Glycose pour 100 de bois.	Glycose pour 100 de HCl.
1.....	81.10	18.12	22.37
2.....	150.00	25.00	16.66
3.....	42.60	20.83	48.89

D'après une notice publiée, d'après le *Scientific American*, par le *Engineer* du 29 novembre 1872, la proportion 3) serait employée en Amérique; la solution acide de glycose serait neutralisée à un demi-degré du pèse-acide Ludersdoff, ensuite la masse serait distillée, et on obtiendrait ainsi, avec 9 quintaux de sciure de bois, 26 litres $^1/_2$ d'un alcool à 50 pour 100, exempt de toute odeur d'essence de térébenthine et d'un goût excellent.

Formation d'acide oxalique par le chauffage de lignose avec de la soude.

La masse obtenue par la réaction sur le lignose est plus foncée. Les fondants sont plus coulants que dans l'emploi du bois, ils ont plus de ressemblance avec ceux provenant du mélange de KOH et NaOH. C'est que, d'après Bachet et Machard (2), l'acide chlorhydrique dissout la cellulose spongieuse et moins épaisse qui forme la trame de la substance intercellulaire; par suite, cette substance se trouve dans la masse restante en plus grande quantité et plus facilement soluble dans les alcalis.

Les expériences, pour chacune desquelles on employa 100 grammes d'hydrate de soude, ont donné les résultats suivants :

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1867.

(2) *Zeitschrift der Vereins deutscher Ingenieure*, 1869, p. 204.

LIGNOSE ÉQUIVALANT A 5 GRAMMES DE BOIS	TEMPÉRATURE	NOMBRE des EXPÉRIENCES	ACIDE OXALIQUE POUR 100 DE LIGNOSE	ACIDE OXALIQUE POUR 10 DE BOIS	
32.7	190° C.	2	23.67	15.39	Par la fusion
25.8	»	3	20.79	10.37	
31.1	»	2	22.16	14.09	»
31.4	»	1	26.40	16.58	couche épaisse.
31.1	240	2	47.66	29.64	
31.4	250	3	31.03	22.58	Par le chauffage
31.4	240	2	49.36	31.00	en couche mince.

D'après ces expériences, et contrairement à ce que j'avais cru, le rendement en acide oxalique n'a pas été plus grand par l'emploi du lignose que par celui de la sciure de bois ordinaire; il a même été inférieur de 30 à 40 pour 100 à celui obtenu par un mélange de sciure de bois et de soude. Il faut donc admettre que la cellulose spongieuse contribue à la formation de l'acide oxalique beaucoup plus que le lignose plus riche en substance intercellulaire et plus soluble dans les alcalis, qu'on obtient par le traitement par l'acide chlorhydrique.

PLANTE A PAPIER.

C'est une ombellifère du genre fenouil, appelée *ferula*, qui croît abondamment sur tout le long du littoral de l'Afrique septentrionale, ainsi que dans les grandes îles de Chypre, Candie et la Sicile, qui lui font face. Aucune plante n'est plus rustique ni moins exigeante. Après les dernières pluies du printemps, elle surgit au milieu des galets les plus secs et des sables les plus arides sous forme de grosses tiges filandreuses terminées par des houpes d'aspect chevelu.

D'abord herbacée et très-aqueuse, elle se transforme à la fin de l'automne en une moelle fibreuse qui, pour la blancheur et la légèreté, peut lutter avec celle du sureau; cette moelle est enveloppée dans une écorce mince et filandreuse formée des mêmes éléments que la moelle, mais solidifiée par une substance résineuse qui la rend très-résistante.

C'est le moment de la cueillir pour la transformer en pâte à papier, car elle contient de 80 à 85 pour 100 de cellulose fibreuse, courte et longue, qui, d'après les essais tentés en grand par MM. Sachez et Herpe sur des quantités considérables, a donné des pâtes de toute beauté, malgré la défectuosité des appareils dont ils disposaient. Elle se trouve appelée, tant par sa rusticité et sa fertilité que par son extrême richesse en cellulose (80 pour 100, tandis que le palmier nain n'en contient que 35 et l'alpha 30), à figurer au premier rang des cultures industrielles de la colonie africaine.

DÉTERMINATION QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DE L'ACIDE HYPOCHLOREUX EN PRÉSENCE DU CHLORE, DE L'ACIDE CHLOREUX ET DE L'ACIDE CHLORIQUE.

Par M. W. Wolters.

L'hiver dernier, il a été exécuté, dans le laboratoire de chimie industrielle, à Brunswick, des travaux sur le chlorure de chaux et le chlorate de potasse. Ces recherches ont fait sentir le besoin d'une méthode pour reconnaître facilement l'acide hypochloreux, surtout lorsqu'il se trouve en présence du chlore. Pour faire l'étude du chlorure de chaux, au point de vue

de sa constitution chimique qu'il s'agissait de déterminer, on traita ce corps par des acides et on sépara par la distillation les produits volatils. On vit alors qu'en présence du chlore, il est presque impossible de différencier l'acide hypochloreux par les réactifs habituels. L'une des principales causes de cette difficulté, c'est que le chlore très-raréfié a la même odeur que l'acide hypochloreux (1).

J'ai, en conséquence, cherché à satisfaire à ce besoin d'un moyen pour bien reconnaître cet acide, et je l'ai trouvé dans le mercure.

L'acide hypochloreux forme avec le mercure de l'oxychlorure, tandis que le chlore libre donne, comme on sait, du chlorure. Donc, si l'acide hypochloreux mélangé au chlore s'y trouve en quantité suffisante pour ne pas disparaître pendant l'opération, en l'agitant avec du mercure, on pourra facilement le reconnaître par la coloration produite. Il se forme, dans ce contact, un corps jaunâtre, probablement $(HgCl^2)^2 + HgO$, et un plus foncé $(HgO)^2 + HgCl^2$. S'il y a peu d'acide hypochloreux avec beaucoup de chlore, cas où il est difficile de le reconnaître par la coloration après l'agitation avec le mercure, on n'a qu'à décomposer l'oxychlorure par un acide et à filtrer; on peut alors très-facilement, au moyen des réactifs du mercure, se convaincre de la présence de l'acide hypochloreux dans la liqueur filtrée.

Lorsqu'il est combiné à une base, l'acide hypochloreux est encore plus facile à reconnaître qu'à l'état libre, car, dans ce cas, l'agitation avec du mercure produit l'oxyde jaune qui, peu à peu, devient rouge. Le composé $CaOCl^2$ du chlorure de chaux dont, dans les recherches mentionnées plus haut, on a trouvé le moyen de constater l'existence à l'aide de réactifs spéciaux, donne aussi le même oxyde de mercure :

$$CaOCl^2 + Hg = CaCl^2 + HgO.$$

Cet oxyde se laisse très-facilement distinguer du chlorure et du mercure très-divisé; entre autres caractères, il a celui de s'attacher, pendant l'agitation, à la paroi du verre. Avec une quantité notable d'hypochlorite, lorsqu'on agite fortement, la réaction commence au bout de quelques secondes; avec des traces de sel, il faut prolonger l'agitation pendant quelques minutes.

Les acides chloreux et chlorique, lorsqu'ils sont en combinaison avec des bases, n'agissent pas sur le mercure.

Sur ces réactions, on peut baser un mode de détermination quantitative de l'acide hypochloreux, ainsi que du chlore actif dans le chlorure de chaux, même en présence de chlore libre et d'un chlorate.

Avec un excès de mercure, on peut, en secouant énergiquement, décomposer en cinq minutes environ tout l'acide hypochloreux et ses sels. Ce temps est nécessaire pour que les corps puissent arriver en contact les uns avec les autres. On peut alors dissoudre l'oxyde de mercure au moyen de l'acide chlorhydrique, et, dans la liqueur filtrée, précipiter le mercure à l'état de chlorure. De la quantité du mercure, on déduit ensuite celle de l'acide hypochloreux. 1 atome de mercure correspond à 2 atomes d'acide hypochloreux ou à 2 atomes de chlore actif dans le chlorure de chaux. Le chlore libre n'empêche pas la détermination, car lorsqu'on ajoute l'acide chlorhydrique, le chlorure formé n'est pas dissous et est séparé, par la filtration, avec l'excès de mercure. Les sels chloreux et chloriques, agités avec du mercure en présence de l'acide chlorhydrique, forment du chlorure de mercure. Donc, si un mélange des composés chlorés en question est combiné à des bases et qu'il y ait aussi du chlore libre, la filtration après l'agitation avec le mercure permettra de séparer les acides chloreux et chloriques; car les deux acides se trouveront dans le liquide filtré. L'oxyde qui provient du sel de l'acide hypochloreux devra alors être dissous après la filtration au moyen de l'acide chlorhydrique, et séparé du mercure et du chlorure de mercure; cela permettra de déterminer aussi les acides chloreux et chlorique pris ensemble.

Si, dans un tel mélange, on ne veut déterminer que l'acide hypochloreux ou le composé actif, on n'a pas à s'occuper des acides chloreux et chlorique; on peut, après l'addition d'acide chlorhydrique, en agitant de nouveau, les transformer en chlorures; pour l'acide chlorique,

(1) Voy. le *Moniteur scientifique*, SUR LA NATURE DU CHLORURE DE CHAUX.

il suffit de chauffer légèrement, ou de filtrer, sans agiter de nouveau; le dosage du mercure dans le liquide filtré n'en est point empêché.

Pour faire l'essai de cette méthode, on détermina d'abord le chlore actif dans le chlorure de chaux. La vérification pouvait ici se faire par les méthodes connues. Le chlorure de chaux fut dissous dans l'eau, comme cela se fait toujours pour le titrage, et une partie de ce liquide, qui contenait quelques grammes de substance, fut fortement agitée avec un excès de mercure pendant environ cinq minutes. (On avait constaté avant qu'au bout de ce temps, si l'agitation a été bien exécutée, le liquide filtré ne renferme plus d'oxyde de mercure, et que l'odeur du chlorure de chaux est également entièrement disparue.) On ajouta alors de l'acide chlorhydrique jusqu'à la dissolution de l'oxyde et on filtra. Dans le liquide qui passa, on précipita le mercure à l'état de chlorure au moyen d'un sel de protoxyde de fer et de la lessive de potasse; on ajouta de l'acide et on filtra de nouveau, après quoi on sécha à 100 degrés et on pesa.

Première sorte de chlorure de chaux. — Résultats de trois déterminations avec le mercure :

18.61 pour 100 de chlore actif.
18.55 — —
18.71 — —

Le dosage par le sulfate de fer ammoniacal fit obtenir, comme moyenne de trois expériences, 18.7 pour 100 de chlore actif.

Deuxième sorte de chlorure de chaux. — Trois déterminations avec du mercure donnèrent

26.42 pour 100 de chlore actif.
26.54 — —
26.52 — —

La moyenne d'un même nombre de déterminations par le sel de fer a été de

27.6 pour 100.

Pour la première sorte de chlorure de chaux, la concordance des deux méthodes était satisfaisante; pour la deuxième sorte, cependant, elle était insuffisante. Mais ce dernier chlorure, après la destruction du composé $CaOCl^2$ par le mercure, contenait en plus une certaine quantité de chlorate, ce qui explique la différence entre les rendements en chlore actif des différentes méthodes de dosage. Le chlorate peut provenir de ce que le chlorure a été trop chauffé pendant sa préparation ; ce sel est alors inutile dans les cas où le chlorure de chaux est employé sans acide fort. Dans un tel chlorure de chaux, qui contient de l'acide chlorique, le titrage ordinaire donnera une valeur un peu trop élevée, tandis que celui par le mercure donne la quantité exacte du composé décolorant.

Les déterminations par le mercure concordent mieux entre elles que les titrages, de sorte que, dans le cas où l'on tient moins à la rapidité qu'à l'exactitude des résultats, on doit de préférence employer cette méthode.

Pour essayer aussi le mode de détermination dans le cas où, à côté de l'acide hypochloreux, se trouve aussi du chlore libre, on ne pourrait plus ajouter du chlore à la solution de chlorure de chaux, car, à cause de la chaux vive contenue dans ce corps, il se formerait une nouvelle quantité de composé décolorant. Une certaine quantité de chaux vive, en effet, reste toujours dans le chlorure de chaux, quelque soin qu'on ait apporté dans sa préparation, non pas qu'elle fasse partie de la constitution du chlorure de chaux, mais parce qu'elle est enveloppée par le composé décolorant qui la rend inaccessible à l'action du chlore; mais si le chlorure de chaux est porté dans l'eau, le composé décolorant se dissout et le chlore introduit peut de nouveau agir sur la chaux.

On essaya ensuite, dans les mêmes circonstances, l'analyse quantitative. Pour cela, on mélangea de l'eau de chaux avec un excès de chlore, et on admit que toute la chaux est ainsi transformée en composé décolorant $CaOCl^2$. Le chlore ajouté doit être entièrement pur d'acide, car les recherches sur le chlorure de chaux ont établi que tous les acides, concentrés ou étendus, ne produisent que du chlore, d'après l'équation :

$$CaOCl^2 + CO^2 = CaCO^3 + Cl^2.$$

et que, par suite, s'il y avait de l'acide dans l'eau de chlore, on ne pourrait plus considérer comme composé actif toute la chaux de l'eau de chaux.

L'eau de chaux employée contenait, dans un centimètre cube :

0gr.00133 Ca O.

L'eau de chaux sursaturée de chlore, après avoir été agitée avec du mercure et réduite par le protoxyde de fer, contenait, dans 100 centimètres cubes :

Échantillon 1. 0gr.550 Hg Cl.
— 2. 0gr.546 —
— 3. 0gr.552 —

Le poids du mercure qu'on aurait trouvé si, pendant l'addition du mercure, toute la chaux existait à l'état de $CaOCl^2$, serait de 0gr.559. Cette différence, faible, mais constante, provient de ce qu'il restait encore dans l'eau de chlore de l'acide chlorhydrique, que, malgré le plus grand soin, il est difficile d'enlever complétement.

D'après ce résultat, le chlore libre pourra ne pas être considéré comme un obstacle pour l'analyse.

On a fait une quatrième détermination dans laquelle on ajouta encore du chlorate au liquide, et on obtint par le même procédé que précédemment, pour 100 centimètres cubes d'eau de chaux :

0gr.548 Hg Cl.

Pour savoir si cette méthode quantitative peut aussi servir pour l'acide hypochloreux libre et non en présence du chlore, on prépara une solution d'acide hypochloreux, en agitant de l'oxyde de mercure avec de l'eau de chlore, et on sépara, autant qu'on put le faire, l'oxychlorure en le faisant cristalliser par un repos prolongé.

50 centimètres cubes de la solution furent agités avec du mercure et dosés de la manière indiquée. On trouva :

Échantillon 1. 0gr.352 Hg Cl.
— 2. 0gr.349 —

50 centimètres cubes furent ensuite mélangés avec de l'eau de chlore et analysés de même. On obtint :

Échantillon 1. 0gr.346 Hg Cl.
— 2. 0gr.344 —

Il faut admettre que cette légère différence avant et après l'addition est due à la présence difficile à éviter de l'acide chlorhydrique dans le chlore.

Dans la solution d'acide hypochloreux, il y avait encore un peu d'oxychlorure provenant de sa préparation, c'est pourquoi on y dosa le mercure.

50 centimètres cubes donnèrent :

0gr.025 Hg Cl.

On détermina en outre l'acide hypochloreux de cette solution au moyen de l'oxyde de fer, et on trouva, dans 100 centimètres cubes, 0gr.131 d'anhydride hypochloreux (Cl^2O), résultat presque identique avec celui de la détermination du mercure avant l'addition du chlore.

LES SAVONS MOUS ET LEURS FALSIFICATIONS

Par M. le docteur Vohl.

Les savons mous sont des savons de potasse que l'on prépare avec des graisses animales ou des huiles de graines pauvres en acides stéarique et margarique. On utilise aussi pour leur confection l'oléine, plus ou moins riche en acide, qu'on obtient comme déchet dans la fabrication des bougies stéariques.

Le choix du corps gras pour la fabrication des savons mous dépend uniquement du prix des graisses sur le marché. Pour les huiles, cependant, la saison exerce aussi une certaine influence sur ce choix.

Les fabricants, en effet, distinguent les huiles en *huiles chaudes* ou *douces* et en *huiles froides* ou *dures*.

Les premières, parmi lesquelles se trouvent les huiles de lin, de sésame et de chanvre, donnent un savon qui ne se trouble pas, en hiver, par la formation de combinaisons stéariques et margariques.

Les savons obtenus avec les huiles dures, comme celles de la graine de choux, de betterave et de baleine, présentent, au contraire, cet inconvénient. Ces dernières huiles sont, pour cette raison, employées de préférence en été. L'oléine provenant de la fabrication des bougies est également, pour une raison analogue, employée surtout pendant la saison chaude.

Le seul mode de fabrication des savons mous indique que leur composition est différente de celle des savons de soude. En effet, dans la fabrication de ces derniers savons, la glycérine est séparée par l'extraction des sels et la séparation de la lessive; pour les savons de potasse, cela n'a jamais lieu, ce qui fait que ces savons *contiennent toujours de la glycérine*, s'ils ont été préparés directement avec des graisses animales ou végétales.

Naturellement, les savons mous faits avec de l'oléine ou de l'acide oléique ne *contiennent pas de glycérine*.

La glycérine communique aux savons des propriétés particulières qui manquent à ceux dont elle est absente. Elle les rend plus forts et moins riches en graisse; et c'est là peut-être ce qui justifie l'opinion des fabricants de drap, que les savons préparés directement avec les graisses sont moins bons pour le foulage des draps que les savons d'oléine. C'est qu'une différence de propriétés est, en effet, déterminée par la glycérine des premiers de ces savons.

Les usages si nombreux des savons mous font de leur fabrication une branche importante de l'industrie. Les seuls besoins domestiques en exigent une consommation considérable; aussi voit-on surgir des fabriques de savon dans toutes les localités un peu peuplées.

Le mode de fabrication des savons mous n'a pas beaucoup varié avec le temps. Les seules modifications qu'il ait subies et qui, quoique importantes, ne sont pas essentielles, consistent dans l'introduction de méthodes de lessivages plus avantageuses et dans l'emploi d'acides gras tout préparés.

D'autres changements ont été tentés. On a cherché à remplacer les acides gras et la potasse : les premiers par la résine, et la potasse par la soude.

L'expérience montre, en effet, qu'on peut sans inconvénient substituer de la résine à une partie de l'acide gras; la qualité du savon n'en est pas sensiblement altérée; de sorte que lorsqu'il ne s'agit pas d'un savon d'huile pur, une addition de résine peut ne pas être considérée comme une fraude, car, jusqu'à un certain point, la résine et les acides résineux suppléent à l'acide gras.

On peut admettre qu'en général 10 pour 100 de résine, ajoutés à l'huile à saponifier, ce qui, dans le savon, en porterait la quantité à 4 pour 100, ne sont point préjudiciables à la qualité et aux bons effets du savon; mais, pour les savons d'huile purs, la quantité de résine dans l'huile à saponifier ne doit pas dépasser 15 pour 100. Or, les savons falsifiés avec du verre soluble et de l'amidon contiennent 25 pour 100 de résine.

Pour ce qui est du remplacement de la potasse par la soude, la bonté du savon n'a nullement à en souffrir; seulement cette substitution, pour n'être pas nuisible, doit être maintenue dans des limites étroites; autrement, elle donnerait lieu à la formation de savon de soude dur qui rendrait le savon trouble et lui ferait perdre sa transparence et surtout son bon aspect.

Ainsi qu'on vient de le dire, les propriétés du savon ne sont pas amoindries par le mélange d'une faible quantité de soude. J'ai examiné plusieurs savons mous contenant de 1.5 à 2 pour 100 de soude, et j'ai constaté que leur brillant, leur transparence et leur aspect n'en étaient nullement diminués et que leur qualité était excellente.

La présence, dans un savon mou, de résine et de soude ne constitue donc pas une fraude, tant que les propriétés du savon n'en sont pas affectées. Au contraire, tout mélange qui a pour effet l'augmentation de l'eau et la diminution de la matière grasse doit faire rejeter le savon comme falsifié.

Les falsifications sont pratiquées en vue d'augmenter le poids du rendement, c'est-à-dire de faire entrer dans le produit le plus d'eau possible. C'est dans ce but qu'on mélange le savon de diverses substances : silicates de soude (verre soluble), farine d'amidon, de pommes de terre ou de blé de basse qualité, terre d'infusoires. Beaucoup de fabricants se contentent d'un seul de ces corps, d'autres en emploient plusieurs et même tous à la fois. Ces fabricants arrivent ainsi à obtenir, avec 100 kilogrammes d'huile, un rendement de 370 et même 400 kilogrammes de savon.

Cette altération des savons cause aux consommateurs un préjudice considérable, qui consiste non-seulement en ce que, pour son bon argent, ils reçoivent de la mauvaise marchandise, mais encore en ce qu'elle amène rapidement la destruction des tissus pour lesquels les savons sont employés ; car, falsifiés de la sorte, les savons mous attaquent mécaniquement et chimiquement les fibres des étoffes. Ces savons agissent, en outre, sur les couleurs et souvent avec une énergie suffisante pour les détruire complétement.

Lorsque les savons mous employés au lavage ou au foulage sont falsifiés au moyen de silicates alcalins, leur action doublement destructive pour les tissus provient de ce que la silice, qui se sépare de sa combinaison, agit comme un véritable instrument tranchant, en coupant les fibres superficielles de l'étoffe dont les couches plus profondes se trouvent ainsi mises à nu et plus accessibles à l'action décomposante de l'alcali.

Les savons falsifiés par l'amidon seul ne nuisent que par leur causticité.

Ces savons sont surtout moins dangereux pour les lins, les mélanges de chanvre et laine, qui opposent peu de résistance à l'action mécanique de la silice, mais sur lesquels la causticité a moins de prise.

Les laines pures et les soies sont très-éprouvées par tous les savons falsifiés ; l'action mécanique et chimique leur étant également défavorable à un haut degré.

Pour démontrer combien les savons mous sont nuisibles pendant le lavage, on a fait les expériences suivantes :

EFFETS DES SAVONS FALSIFIÉS SUR LES LINS ET LES COTONS.

Le savon employé pour ces expériences contenait une forte quantité de verre soluble (silicate de soude) et d'amidon.

Sur 100 poids de savon il y avait :

Acide gras	27.2300	
Potasse	8.8303	
Soude	0.1146	
Silice	1.2967	(dont 0.2663 de terre d'infusoires).
Farine d'amidon	15.1699	
Eau	47.3420	
	99.9835	
Perte	0.0165	
	100.0000	

Les tissus sur lesquels ces expériences ont été exécutées étaient du lin et du coton purs ; ils furent préalablement affranchis de l'encollage et de l'apprêt par la macération, d'abord à froid, puis à chaud, dans l'extrait de malt et finalement dans l'eau distillée.

Les morceaux employés avaient $^1/_{16}$ de mètre carré de superficie. On les porta dans une solution de savon chauffée à 60° centigrades et, après une demi-heure d'immersion, on les exprima et on les lava à l'eau distillée.

Incinérés, les lins et les cotons donnèrent tous deux *une quantité considérable de silice qu'ils ne contenaient pas avant l'expérience*. Les fibres s'étaient donc imprégnées de silice due au savon.

Or, il est hors de doute que dans cet état le tissu sera sujet à une usure plus rapide, car la silice interposée entre les fibres irritera, par sa rudesse et sa dureté, la couche épithéliale et hâtera la destruction de la matière.

Les lessives qui ont servi au lavage des tissus furent sursaturées avec de l'acide acétique et agitées, avec leur volume d'huile de Canada, dans un entonnoir.

Le liquide trouble, qui contenait la silice précipitée, l'amidon et *les fibres végétales*, fut versé dans un verre à pied et placé à l'écart, et le précipité qui s'y déposa fut lavé à l'eau distillée et examiné avec un microscope d'environ 400 diamètres de grossissement.

Pour le tissu de coton, en outre de silice amorphe, de globules et d'enveloppes d'amidon, on reconnut les fibres de coton avec leur forme tordue caractéristique, dont la surface était devenue *rude* et, en quelques endroits, inégale comme celle de la laine; ce qui prouve bien que pendant le lavage la couche superficielle du coton avait été attaquée mécaniquement par la silice.

Dans la lessive du tissu de lin, on trouva également, au microscope, les *faisceaux fibreux cylindriques et creux* qui caractérisent cette matière végétale; leur surface était aussi ébréchée et couverte de *fibres laineuses;* une action mécanique n'était donc pas douteuse.

La contre-épreuve fut faite, sur les mêmes tissus, avec un savon d'huile pur, et on ne put trouver la moindre trace d'une action mécanique exercée sur les fibres (1).

EFFETS DES SAVONS FALSIFIÉS SUR LAINE ET SOIE.

La laine et la soie, ainsi qu'on l'a déjà dit, souffrent beaucoup à être lavées avec un savon siliceux ou mélangé d'amidon. Dans le premier cas, à l'action caustique s'ajoute une destruction mécanique, que favorise d'ailleurs le ramollissement de la couche superficielle par l'alcali.

Des tissus de mérinos, qui n'avaient été ni teints ni soufrés, furent soumis à des expériences absolument semblables à celles qui avaient été exécutées sur les lins et les cotons.

On y employa aussi le même savon falsifié avec de la silice et de la farine d'amidon; mais ce savon fut préalablement essayé pour savoir s'il contenait des sulfures alcalins.

A cet effet, on fit dissoudre le savon dans dix à douze fois son volume d'eau distillée chaude, et on mélangea la solution avec un excès de chlorure de sodium *pur*. Le savon de soude précipité fut séparé par le filtre, et le liquide filtré fut essayé, au point de vue du soufre, au moyen du nitro-prussiate de soude. Ce savon *ne donna pas de trace de sulfure alcalin.*

Relativement au soufre et, par suite, aux sulfures alcalins dans la potasse, il est à remarquer que leur présence n'y est qu'accidentelle et peut provenir soit de la potasse, soit de la soude ou même de l'huile. Le dernier cas se présente lorsque l'huile a été obtenue par extraction au moyen du sulfate de carbone (2).

L'usure des étoffes par les savons falsifiés ne peut pas se déterminer directement par leur perte de poids, car, comme nous l'avons vu pour les lins et les cotons, les tissus s'incrustent de silice et sont, dans certains cas, plus pesants après le lavage et le séchage qu'avant. C'est pour cette raison que, pour les premiers tissus, la recherche n'a pu être faite qu'au microscope.

Chez les tissus de laine, cependant, il y a cette circonstance particulière que les parties qui s'en détachent pendant le lavage sont, en grande partie, solubles dans la lessive caustique du savon, ce qui permet de démontrer *chimiquement* avec une grande précision les dégâts dus à la falsification.

Les tissus furent, au préalable, traités par une solution tiède d'un savon d'huile d'olives pur et lavées soigneusement dans l'eau distillée.

---

(1) Je ne puis négliger de mentionner ici que la charpie faite avec de la toile qui a été lavée avec du savon siliceux exerce la plus fâcheuse influence sur l'état de la plaie. Un blessé était traité par la charpie de toile pure : chaque fois que le pansement était fait avec de la charpie provenant du quartier, la plaie entrait dans un état d'inflammation considérable; avec la charpie préparée à l'hôpital cela ne se produisait point.

Une analyse chimique montra que la charpie du quartier contenait beaucoup de silice, et que celle de l'hôpital en était exempte. Au microscope aussi, on voyait que les fibres de la première charpie avaient la surface déchirée et laineuse, tandis que celles de la seconde conservaient leur forme primitive intacte.

Renseignements pris, on sut qu'au quartier du blessé la toile qui avait servi à faire la charpie avait été lavée avec un savon fortement chargé de silice.

(2) Voyez Vohl : *Sur l'extraction des graines pour en retirer des huiles comestibles, à brûler ou à graisser.* — Dingler, 1866; vol. CLXXXII, p. 319.

A l'égard du soufre contenu dans la laine, je dois encore faire observer que le soufre dit *actif* en avait été éloigné par le procédé Chevreul; de sorte que si l'on y découvrait du soufre libre, celui-ci ne pourrait provenir que de *la destruction de la substance même de la laine.*

Si donc la lessive par laquelle la laine a été traitée se montre sensible aux réactifs du soufre libre, il est certain qu'il y a eu destruction de la fibre par le savon. Dans ce cas, il faut aussi que la lessive évaporée à siccité et additionnée de chaux sodée possède une réaction ammoniacale, ce qui constituerait une seconde preuve que la fibre de la laine a été dissoute, c'est-à-dire détruite, car l'ammoniaque de la lessive ne pourrait s'être formée qu'au moyen de l'azote de la laine.

Dans l'expérience ayant pour but de rechercher la manière dont les savons falsifiés par l'acide silicique et l'amide nuisent à la laine sous le rapport de la solidité, on plongea un morceau de laine de $^1/_{16}$ mètre carré dans une solution du savon, chauffée à 40 ou 50° centigrades; on l'y maintint pendant une demi-heure environ, puis le morceau fut lavé à l'eau distillée et séché à une température modérée.

On satura la lessive avec du sel marin pur et on sépara le savon de soude par filtration.

La moitié de la lessive filtrée fut soumise à la distillation dans une cornue bien refroidie; le produit distillé avait une forte *réaction alcaline*, et, à la seule odeur on reconnaissait que ce n'était autre chose que de l'ammoniaque.

On le neutralisa par l'acide chlorhydrique et, après addition de chlorure de platine, on l'évapora à siccité au bain-marie. On obtint un résidu cristallin assez considérable formé par du *chlorure de platine ammoniacal*, ce qui démontra déjà, d'une manière péremptoire, la formation d'ammoniaque aux dépens de la laine. La matière restée dans la cornue fut évaporée à siccité et traitée par la chaux sodée à la chaleur blanche. Il se forma *une nouvelle quantité d'ammoniaque* dont la présence fut, comme précédemment, décelée par le chlorure de platine.

Les résultats de cette expérience prouvent suffisamment que le savon falsifié détruit la fibre de la laine.

La seconde moitié de la lessive filtrée fut soumise au nitro-prussiate de soude afin d'en rechercher le soufre libre et, par suite, les sulfures alcalins. Le liquide prit une belle couleur violet-bleu, ce qui dénotait d'une manière certaine la présence du soufre. Ce soufre ne pouvait provenir que de la décomposition de la fibre de la laine.

Une contre-épreuve, exécutée avec du savon pur, donna à peine des traces d'ammoniaque et de soufre.

L'usure de la laine par le savon ainsi falsifié peut, sans aucun doute, être estimé *quantitativement* avec assez d'exactitude par le dosage de l'azote (à l'état d'ammoniaque) dans la lessive filtrée, Je n'ai cependant pas fait ici cette détermination, parce que j'aurai à revenir sur le même sujet dans la recherche sur les savons de foulage et de lavage, où cette détermination quantitative se trouvera établie.

Les fibres de la laine lavée avec le savon falsifié présentaient sous le microscope l'aspect suivant :

La forme écailleuse et en pomme de pin de leur couche épithéliale avait presque entièrement disparu; beaucoup de cylindres étaient ébréchés ou fendus; leur surface était détruite de manière à ne plus former qu'un réseau et couverte de taches d'un jaune foncé.

Après l'incinération, l'étoffe laissa jusqu'à 0.163 pour 100 d'une cendre très-siliceuse, tandis qu'à l'état primitif elle ne renfermait que 0.577 pour 100 de cendre. (Les étoffes avaient été, chaque fois, séchées à 100° centigrades.)

Mes expériences prouvent donc que les laines soufrent beaucoup du lavage avec ces savons falsifiés. Ils attaquent et détruisent la substance propre de la laine, et ce qui reste devient dur et cassant après le séchage; et, d'un autre côté, par suite du frottement pendant le lavage, la silice libre déchire mécaniquement les couches superficielles de l'étoffe et en compromet la solidité.

Il résulte ensuite de ces mêmes expériences que les savons falsifiés de la sorte ne doivent pas être employés aux *foulages des laines.*

Il en résulte enfin que la silice libre, étant absorbée par l'étoffe et s'interposant sur les

fibres, accélérera, par sa rudesse et sa dureté, l'usure de ces dernières et amènera ainsi rapidement la destruction du fil.

Le dommage considérable que ces savons causent aux consommateurs réclame une intervention énergique pour réprimer ces agissements méshonnêtes, et impose aux hommes de la profession le devoir d'éclairer et d'avertir le public.

ESSAI DES SAVONS MOUS.

La valeur d'un savon ne pouvant pas être estimée à son seul aspect, et sa qualité dépendant uniquement de *sa richesse en oléate de potasse*, il en résulte que, pour essayer un savon non falsifié, on n'a qu'à doser directement la substance propre du savon, c'est-à-dire son acide gras et sa potasse, et déduire, par différence, la quantité d'eau et de glycérine qu'il renferme.

Pour essayer un savon, il faut donc savoir, avant tout, s'il est falsifié ou non et, par suite, il faut le soumettre d'abord à un essai préalable en en faisant une analyse qualitative.

On dissout le savon dans l'eau chaude *distillée*. S'il se dissout sans résidu, c'est bon signe, car cela exclut un mélange volontaire d'argile, terre d'infusoires, etc., toutes substances insolubles. Si après un repos prolongé il se dépose, dans la solution, une faible quantité d'un précipité *bleu, noir* ou *verdâtre*, cela ne provient pas d'une falsification volontaire, mais de la matière colorante ajoutée au savon (indigo, poussier de charbon ou sulfure de fer).

On mélange alors le liquide tiré à clair avec de l'acide chlorhydrique étendu jusqu'à ce qu'il acquière une réaction fortement acide, et on observe si la neutralisation est accompagnée d'effervescence et si le gaz qui se dégage répand une odeur d'œufs pourris. Dans ce dernier cas, il faut, comme on l'a dit plus haut, rechercher directement les sulfures alcalins au moyen du nitroprussiate de soude.

Pendant cette neutralisation, il se produit parfois un précipité bleu clair qui provient de la présence, dans le savon, de cyanogène ou d'un ferrocyanure. Ainsi, lorsque la potasse du savon a été obtenue avec du charbon de matières animales, il contient presque toujours du cyanure de potassium, lequel, mis en contact avec le fer métallique ou son sulfure, se transforme en ferrocyanure de potassium, et donne lieu à un précipité de ferrocyanure lorsque le savon est décomposé par un acide.

La présence de ferrocyanure est sans inconvénient pour la qualité du savon. Le ferrocyanure peut aussi s'introduire dans le savon lorsque des fabricants ignorants remplacent, pour la coloration, l'indigo par le bleu de Prusse ou le bleu minéral. Ces deux composés, cependant, ne produisent pas la coloration désirée, parce qu'en vertu de la réaction de la potasse il se sépare de l'oxyde de fer brun, et il se forme du ferrocyanure de potassium. Par l'addition d'un acide fort, la couleur bleue est régénérée.

Le mélange de la solution de savon et d'acide chlorhydrique, mélange qui se fait le mieux dans un entonnoir en verre, muni d'un robinet également en verre, est additionné de canadol et fortement agitée. Lorsque le canadol, qui peut contenir en dissolution les acides gras et aussi une partie de la résine, s'est séparé, on ouvre le robinet pour laisser écouler le liquide aqueux acide.

Une portion du liquide acide est étendue d'eau mélangée, dans un tube à essais, avec de l'eau iodée ou avec une solution faible d'iode dans l'iodure de potassium. S'il se produit une coloration bleu de violettes foncé ou rouge-violet, le savon contient de l'amidon.

Le reste du liquide acide est évaporé avec soin, à siccité, au bain-marie; le résidu est humecté avec de l'acide chlorhydrique fort, dont on chasse l'excès en chauffant légèrement au bain-marie.

Si le savon a été falsifié avec de l'amidon, ce que l'on reconnaît déjà au moyen de l'iode, le résidu soumis à l'évaporation prend une couleur brun foncé, il s'en sépare une matière semblable à l'humus et il s'en dégage une odeur *fade* particulière, qui, lorsque le savon contenait de l'amidon de pomme de terre, rappelle d'une manière frappante l'odeur qui se dégage pendant la préparation de la glucose avec cette substance.

On porte le résidu de l'évaporation sur un filtre, au moyen de l'eau distillée, et on l'épuise complétement.

On le dessèche ensuite et on le calcine dans la nacelle de platine. S'il laisse un faible résidu blanc, il y avait de la silice dans le savon, c'est-à-dire qu'il avait été falsifié soit avec du verre soluble, soit avec de la terre d'infusoires, soit avec les deux substances à la fois. Pour savoir laquelle de ces matières a été employée, il faut avoir recours au microscope.

Avec un grossissement suffisant (400 diamètres), on reconnaît immédiatement les cuirasses caractéristiques de la silice, dans le cas de la terre d'infusoires, tandis que dans celui du verre soluble l'acide silicique précipité est amorphe.

Le liquide filtré obtenu du précipité est évaporé à siccité au bain-marie ; le résidu est extrait au moyen d'un mélange, à volumes égaux, d'alcool et d'éther, et la solution est chauffée au bain-marie pour chasser le liquide volatil.

On épuise ensuite le résidu par l'eau, on lui ajoute une solution de chlorure de cuivre neutre et ensuite un excès de potasse caustique.

Si le savon contenait de l'amidon ou de la glycérine, il se forme un liquide d'un beau bleu d'azur foncé. On verse cette liqueur dans une cornue et on la chauffe au bain-marie, tant qu'il se forme un précipité (jaune ou rouge); dans le cas où le liquide serait devenu incolore, il faut lui ajouter encore de la solution de chlorure de cuivre jusqu'à ce qu'il se colore franchement en bleu (quelquefois aussi en vert pâle), puis il faut le chauffer de nouveau au bain-marie jusqu'à la formation du précipité.

Ce précipité, jaune ou d'un rouge sale, est formé, pour la plus grande partie, de sous-oxyde de cuivre; il se forme dans le cas où le savon contient de l'amidon.

Après cela, on ajoute au liquide quelques gouttes d'acétate de plomb basique, pour l'affranchir des produits de décomposition organiques, gommes et matières colorantes, on filtre et on précipite le liquide avec un excès de sulfure de potassium. On sépare par le filtre le sulfure métallique, on évapore la liqueur filtrée à siccité, au bain-marie, après l'avoir neutralisée avec de l'acide chlorhydrique, et on extrait avec de l'alcool éthéré. Après l'évaporation du dissolvant, on obtient la glycérine pure. Si cela n'avait pas lieu, il est évident qu'il n'y avait pas de glycérine dans le savon.

Le résidu de la filtration, extrait par l'alcool éthéré, est calciné dans la nacelle de platine; le reste de cette calcination est épuisé par l'eau et essayé avec de l'antimoniate de potasse pour en rechercher la soude.

La solution des acides gras dans le canadol, qu'on a déjà mentionnée plus haut, est, lorsqu'elle est devenue limpide, versée dans un long cylindre en verre avec neuf ou dix fois son volume de canadol pur.

Si la liqueur se trouble, il y a certainement de la résine. Celle-ci se dépose alors, au bout d'un certain temps, au fond du vase, sous la forme d'une masse brune et visqueuse.

Cette analyse préalable paraît bien pénible et compliquée, elle ne l'est cependant pas pour le chimiste, et les nombreuses falsifications auxquelles les savons mous sont exposés en commandent impérieusement l'exécution.

DÉTERMINATION QUANTITATIVE DE L'EAU DANS LES SAVONS MOUS.

Ce qui rend difficile la détermination directe de l'eau dans les savons de potasse, c'est qu'ils fondent par une faible élévation de température et que leur surface se couvre alors d'une pellicule qui empêche le reste du savon de se sécher. Si la température s'élève davantage, il se produit une effervescence et une projection de bulle qui cause une perte de substance, ce qui fait que la détermination de l'eau donne des résultats trop élevés. D'un autre côté, s'il y a excès de potasse caustique, il y a absorption d'acide carbonique de l'air, ce qui rend également le dosage de l'eau inexact, mais dans le sens contraire. Des précautions sont enfin nécessaires aussi pendant la pesée, afin d'éviter une absorption d'humidité.

Dans mes innombrables déterminations de l'eau dans les savons mous, la méthode suivante s'est montrée la meilleure :

On pèse une certaine quantité de savon (6 grammes), entre deux verres de montre dont les bords sont taillés et qui se ferment hermétiquement l'un l'autre. On les fixe l'un sur l'autre au moyen d'une pince de laiton. Après la pesée, le verre inférieur qui contient le savon est porté dans un bain d'air chauffé d'abord à 100° centigrades, où il est abandonné à

cette même température jusqu'à ce que le poids du savon soit devenu stationnaire. La diminution de poids correspond alors à l'eau du savon.

Une détermination *directe* de l'eau est indispensable pour tous les savons falsifiés. Pour les savons purs, cette détermination peut être faite indirectement par différence.

DOSAGE DES ACIDES GRAS.

On dissout, dans l'eau distillée chaude, un poids déterminé du savon (10 à 12 grammes); on ajoute à la solution de l'acide chlorhydrique jusqu'à l'apparition d'une réaction fortement acide; on refroidit ce mélange jusqu'à 20° centigrades, et on l'additionne d'un poids de canadol égal à peu près à celui du savon. On agite avec précaution et, au moyen d'un entonnoir muni d'un robinet, on sépare la couche de canadol du liquide acide et on lave celui-ci avec de nouvelles portions de canadol pur. Les divers extraits de canadol sont réunis ensemble et versés dans une coupe ou un verre à pied dont le poids est connu, où on fait évaporer le canadol par une chaleur modérée. Finalement, on place la coupe ou le verre dans un bain-marie ou un bain d'air chaud et on pèse l'acide gras resté.

Cette méthode est préférable de beaucoup à celle par la cire; elle donne des résultats concordants et très-satisfaisants.

Veut-on doser aussi la résine, on dissout l'acide gras obtenu dans du canadol, et on ajoute à la solution du canadol pur jusqu'à ce que la liqueur cesse de se troubler. Au repos, en vase clos, la résine se dépose au fond du vase sous forme d'une masse visqueuse. On sépare la partie claire de la solution et on en dose, comme précédemment, l'acide gras. La différence du poids donne celui de la résine.

DOSAGE DE LA SILICE.

L'acide silicique se présentant dans les savons sous deux formes différentes, son dosage est aussi de deux sortes.

On commence par déterminer l'acide silicique insoluble. A cet effet, on dissout 10 grammes de savon dans de l'eau distillée chaude et on filtre la solution. Le précipité qui reste sur le filtre est lavé, d'abord à l'eau, puis à l'acide chlorhydrique étendu, ensuite de nouveau à l'eau; après quoi on le dessèche et on le calcine dans la nacelle de platine. Le poids du résidu incombustible, dont il faut retrancher celui de la cendre du filtre, donne la quantité de l'acide silicique insoluble.

L'acide silicique se détermine dans le liquide filtré qu'on vient d'obtenir et auquel on réunit les eaux de lavage acides. Le tout est sursaturé d'acide chlorhydrique et évaporé à siccité au bain-marie; le résidu de l'évaporation est humecté avec de l'acide chlorhydrique concentré, puis porté de nouveau au bain-marie, pour chasser l'excès de cet acide et ensuite épuisé par l'eau distillée et jeté sur un filtre. Ce qui reste sur le filtre est soigneusement lavé, séché et calciné dans la nacelle de platine. Le poids du résidu de calcination, diminué de celui de la cendre du filtre, donne la quantité de silice soluble.

DOSAGE DES ALCALIS ET DES ACIDES.

Pour cette détermination, on emploie le liquide filtré obtenu pendant le dosage de la silice soluble. On verse ce liquide dans la nacelle de platine et on l'évapore à siccité au bain-marie, puis on chauffe, pour détruire la matière organique, jusqu'à ce que le résidu soit complétement blanc. On le dissout alors dans l'eau distillée, on filtre, s'il est nécessaire, la solution et on l'évapore dans la nacelle de platine, puis on l'incinère. Le poids de la cendre donne celui des alcalis et des chlorures alcalins contenus dans le savon. (Il va de soi que s'il y avait dans le savon de l'acide sulfurique, on devrait commencer par l'éloigner, de la manière ordinaire, au moyen du chlorure de baryum.)

On mélange les chlorures alcalins avec une solution saturée de chlorure de platine, on évapore à siccité au bain-marie, et on porte le résidu avec de l'alcool fort sur un filtre séché à 100 degrés et pesé. Le poids du résidu séché à 100 degrés donne celui des alcalis du savon. La quantité de chlorure de potassium qui correspond à la potasse étant retranchée de la totalité des chlorures alcalins trouvés, on obtient la soude du savon à l'état de chlorure de sodium, dont on la déduit facilement.

Si l'on veut doser les alcalis de manière à savoir en quelle quantité ils se trouvent dans le savon, soit combinés aux acides gras, soit à l'état d'alcalis caustiques ou de carbonates, il faut employer une autre méthode, que je décrirai en détail lorsque je traiterai des savons à fouler et à laver.

DOSAGE DE L'AMIDON.

Autant la détermination qualitative de l'amidon dans le savon est facile, autant sa détermination quantitative est difficile si elle doit être faite directement. C'est pourquoi elle a presque toujours lieu par différence, simultanément avec celle de la glycérine.

Dans les cas où le dosage direct de l'amidon est demandé, on dissout 10 grammes de savon dans 200-300 centimètres cubes d'eau distillée, on additionne la solution d'acide sulfurique étendu jusqu'à une réaction faiblement acide. On fait bouillir la liqueur en remplaçant sans cesse l'eau qui s'évapore, et jusqu'à ce que tout l'amidon se soit transformé en sucre et ne réagisse plus sur l'eau iodée. On neutralise alors la liqueur avec de la craie ou du carbonate de baryte et on filtre; on dose le sucre soit par la fermentation, soit par la méthode Fehling, au moyen d'une solution alcaline de cuivre.

Pour doser directement la glycérine, on dissout un poids déterminé de savon dans l'eau distillée, on ajoute un excès d'acétate de plomb et on fait bouillir. On filtre et on fait traverser le liquide par un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à précipiter tout le plomb ; on sépare le sulfure de plomb au moyen d'un filtre, on évapore le liquide à consistance sirupeuse dans un bain-marie, et on extrait le résidu au moyen de l'alcool absolu ou de l'alcool éthéré. En volatilisant le dissolvant sur une lampe, on obtient la glycérine dont on peut déterminer le poids. Cette méthode peut servir aussi pour la détermination qualitative de la glycérine.

SUR QUELQUES PRODUITS D'OXYDATION ET DE DÉCOMPOSITION DES DÉRIVÉS DE LA MORPHINE.

Par Ludwig Mayer (de Glascow), et C.-R.-A. Wright, D. Sc. (1).

§ 1.

Lorsque l'on ajoute de la potasse caustique à une solution de chlorhydrate d'apomorphine, la base de ce sel est précipitée puis immédiatement redissoute par un excès du précipitant. La liqueur ainsi obtenue, incolore d'abord, prend rapidement une teinte violet sale ou brune et finalement devient noire. En même temps, il se produit un précipité blanc, amorphe, insoluble. Ce changement est accompagné d'une absorption d'oxygène si énergique qu'une telle liqueur peut remplacer une solution d'acide pyrogallique et de potasse pour le dosage de l'oxygène.

Ainsi, 17^{cc}.9 d'air (mesuré à 0 degré et à la pression de 760) ayant été mis en contact, dans un tube à absorption, avec 0^{gr}.1 de chlorhydrate d'apomorphine dissous dans la potasse caustique, on obtint le résultat suivant :

Oxygène absorbé en 2 heures..... 10.7 pour 100.
— — 16 — ..... 20.9 —

Dans une autre expérience, 0^{gr}.2 de chlorhydrate d'apomorphine absorbèrent, en cinq jours, en agissant sur 82^{cc}.9 d'air (à 0 degré et 760) :

24.4 pour 100.

L'air contient en moyenne, d'après Bunsen, 20.9 pour 100 d'oxygène.

Si l'on ajoute à la solution oxydée, ainsi obtenue, quelques gouttes d'acide chlorhydrique et qu'on l'agite avec de l'éther, cet éther dissout une substance qui lui communique une magnifique couleur violette semblable à celle d'une solution de permanganate. La produc-

(1) Voir *Moniteur scientifique*, n° d'août 1873, p. 659.

tion de cette couleur permettra de déceler dans une liqueur la présence d'une très-petite quantité d'apomorphine : une fraction minime de milligramme de cette substance, préalablement dissoute dans la potasse caustique et exposée une heure à l'air, suffit, en effet, pour donner à une petite quantité d'éther une teinte très-appréciable.

En évaporant cet éther, on obtient un résidu indigo noir, présentant une faible apparence cristalline. Ce résidu consiste surtout en une matière colorante soluble dans l'alcool, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone, l'éther, les liquides alcalins et dans une eau chargée de sels ammoniacaux, mais insoluble dans l'eau pure ou les acides étendus.

La teinte communiquée à un volume donné du dissolvant par un poids donné de matière colorante varie avec chaque dissolvant : elle est bleu azuré avec les solutions de sels ammoniacaux, vert d'herbe avec le carbonate de soude étendu; enfin, elle varie du bleu au violet, du violet au cramoisi avec les autres dissolvants nommés plus haut. Le docteur Gladstone s'occupe actuellement de l'étude des spectres d'absorption de ces diverses solutions, prises toutes à un même degré de concentration.

Pour obtenir cette matière colorante dans le plus grand état de pureté possible, on agitait les solutions éthérées avec du carbonate de soude; puis on acidifiait avec de l'acide chlorhydrique le liquide vert brillant obtenu. Il se précipitait des flocons bleu indigo presque entièrement soluble dans l'éther. On répétait plusieurs fois ce traitement et finalement on recueillait un produit entièrement soluble dans l'éther, mais dont le coefficient de solubilité était peu considérable : 1 litre d'éther en dissolvant seulement quelques décigrammes. Ni les flocons précipités, ni le résidu laissé par l'évaporation des solutions dans l'éther, le chloroforme, etc., ne se présentaient en cristaux bien définis, quoique cependant on y pût découvrir habituellement quelque trace de cristallisation; un échantillon a même présenté une structure cristalline très-nette.

L'analyse donna les résultats suivants :

A. — Flocons précipités, obtenus comme il est dit plus haut :

0gr.2430 donnent 0gr.0653 CO^2 et 0gr.118 HO.
0gr.2880 — 0gr.0885 Pt (chauffés avec de la chaux sodée).

B. — Autre échantillon de flocons d'une autre préparation :

0gr.2125 donnent 0gr.5715 CO^2 et 0gr.1040 HO.

C. — Résidu provenant de l'évaporation d'une solution éthérée de flocons purifiés :

0gr.2390 donnent 0gr.6470 CO^2 et 0gr.1170 HO.
0gr.2470 — 0gr.0730 Pt.

	Calculé.		A	B	C
C^{40}.....	480	73.40	73.27	73.35	73.82
H^{34}.....	34	5.20	5.39	5.44	5.44
N^2.....	28	4.28	4.37	.....	4.20
O^7.....	112	17.12	.....	.....	.....
$C^{40}H^{34}N^2O^7$.	654	100.00			

On essaya d'obtenir les dérivés de cette substance pour fixer sa formule, mais sans succès. Sa solubilité dans les alcalis et son insolubilité dans les acides semblaient indiquer que c'était un acide faible, une espèce de phénol.

Sa solution dans les alcalis absorbe lentement l'oxygène et dépose des flocons noirs ou verts, mais ne cristallise pas; sa solution ammoniacale perd toute son ammoniaque à 100 degrés; le même effet se produit lentement sur l'acide sulfurique. On ne peut obtenir aucun sel de baryte, d'argent ou de plomb par double décomposition, ni par réaction directe sur les oxydes de ces métaux; mais une solution de sublimé corrosif donne un précipité chocolat avec une solution parfaitement neutre de cette substance dans l'ammoniaque. Cette solution neutre s'obtient en abandonnant pendant plusieurs jours, sur l'acide sulfurique, une dissolution de la substance dans l'ammoniaque.

Ce composé de mercure a donné à l'analyse les nombres suivants :

A. — $0^{gr}.189$ donnent $0^{gr}.1280$ HgS Hg = 58.40 pour 100.
B. — $0^{gr}.2105$ — $0^{gr}.049$ AgCl Cl = 5.76 —

D'après ces nombres, il est probable que le précipité chocolat est un mélange de calomel (formé par la réduction du sublimé corrosif) et du sel mercurique de quelque produit d'oxydation du composé bleu. La quantité de ce précipité chocolat était trop minime pour que l'on pût en faire une étude plus approfondie.

Gardée pendant deux ans dans un tube scellé, la solution éthérée du composé bleu laisse déposer des flocons noirs provenant très-probablement d'une décomposition. Une solution potassique d'apomorphine donne au contact de l'air le composé bleu et en même temps des flocons noirs insolubles dans l'éther. Ils sont insolubles dans les acides, mais quelque peu solubles dans les alcalis étendus. Ils sont probablement identiques avec les flocons mentionnés plus haut, fournis par la suroxydation d'une solution alcaline du composé bleu. Aucun spécimen de ces flocons noirs ne put être obtenu dans un état convenable pour l'analyse.

En admettant comme exacte la formule empirique $C^{40}H^{34}N^2O^7$, la formation de ce produit d'apomorphine vient à l'appui des idées émises par l'un de nous à la suite de précédentes recherches, à savoir que l'apomorphine est un dérivé de la *di*-polyméride de morphine et a, par conséquent, une formule contenant plus de carbone que n'en indique le symbole C^{34}.

L'apomorphine n'est pas le seul composé capable de donner naissance à cette matière colorante : la *déoxymorphine* et la *diapodimorphine* donnent lieu, dans les mêmes circonstances, à la même réaction. Il est remarquable, cependant, qu'aucun *tétrapolymère* de morphine ou de codéine, aucun dérivé de ces polymères, aucun composé de la classe, désignés dans une Note précédente comme dérivés de la monomorphine ou monocodéine, ne peuvent donner naissance à cette réaction, au moins s'ils sont parfaitement exempts d'apomorphine (tétrapodimorphine), déoxymorphine ou diapodimorphine. De là, il semble donc probable que le procédé désigné, à défaut d'un meilleur terme, sous le nom de *polymérisation*, exerce une action marquée sur le caractère chimique de la substance employée aussi bien que sur ses propriétés physiques et physiologiques.

§ 2.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LES DÉRIVÉS DE MORPHINE.

Lorsque l'on chauffe doucement la solution du chlorhydrate de la base ayant pour composition ($\overline{M}$ + HCl — HO), ou le mélange des chlorhydrates des bases ($\overline{M}$ + 2HCl — 2HO) et (M + HCl) décrits dans un précédent Mémoire, l'eau s'évapore, mais la masse ne se solidifie jamais, vu que, comme la gomme, le chlorhydrate anhydre fond un peu au-dessus de 100 degrés. En continuant à chauffer, la masse fonce de couleur et, entre 150 et 180 degrés, elle se boursoufle et dégage une odeur forte et particulière. Si l'on dissout dans l'eau la masse cristalline ainsi obtenue, qu'on l'additionne de potasse et qu'ensuite on distille, on obtient de la *pyridine* dans les produits de cette distillation. Mais il faut que la masse ait été chauffée au-dessus de 150 degrés, sinon la distillation donne très-peu ou même pas de *pyridine*. Cela semble indiquer que les dérivés de la monomorphine se dédoublent par la chaleur en pyridine et quelque autre substance (cette dernière est probablement détruite par l'élévation de température) de la même manière que la narcotine, dans les mêmes circonstances, donne de la cotarnine et de la méconine (1).

La *pyridine* obtenue semble être mélangée avec plus ou moins de méthylamine résultant probablement de l'action polymérisante de la chaleur sur la base employée (*vide infra*). Le plus pur échantillon obtenu présenta la composition suivante :

$0^{gr}.1520$ de sel platinique donnèrent $0^{gr}.0539$ Pt = 35.46 pour 100.
Nombre théorique pour la *pyridine* monochlorique, 34.67 —

D'autres échantillons donnèrent 37-39 pour 100 de platine et contenaient tellement de méthylamine que l'odeur caractéristique (odeur de marée) de cette base surpassait l'odeur empyreumatique de la *pyridine* lorsque l'on ajoutait de la potasse au mélange.

(1) Matthiessen et Wright, *Philosophical Transactions*, 1869, p. 667.

Pour prouver que la pyridine était réellement présente dans ces mélanges, on faisait bouillir les chloroplatinates obtenus avec une très-grande quantité d'eau pendant plusieurs jours, auquel cas il se produisait le chloroplatinate d'Anderson. Cet échantillon présenta les résultats suivants :

0gr.3000 donnèrent 0gr.1175 Pt	Pt = 39.17 pour 100.
Calculé pour $C^{10}H^6PtN^2\,4\,HCl$	= 39.75 —

Dans une expérience, on obtint un produit qui semble être un homologue supérieur de la pyridine (picoline, lutidine, etc.). Malheureusement cet échantillon fut perdu et la présence de ces composés ne put être constatée dans aucun autre spécimen.

Dans une précédente communication, il a été indiqué que, par l'action prolongée de l'acide chlorhydrique sur la morphine, les dérivés de monomorphine produits tout d'abord subissaient une polymérisation d'où résultait une tétrabase

$$(\overline{M}^4 + 2HCl)\,8HCl = C^{136}H^{154}Cl^2N^8O^{24},8HCl$$

en même temps que de l'apomorphine (*tétrapodimorphine*).

Grâce à la bienveillance de MM. Macfarlane et Comp., d'Édimbourg, nous avons pu étudier l'action de la chaleur sur les chlorhydrates de cette tétrabase qui se produit en petite quantité dans la fabrication de l'apomorphine pour usages pharmaceutiques. Lorsque cette tétrabase est traitée de la même manière que le dérivé de monomorphine décrit plus haut, on obtient une grande quantité de méthylamine; mais aucune trace de pyridine ne peut être décelée par une ébullition prolongée de la solution de chloroplatinate. D'ailleurs, il ne se forme pas d'ammoniaque en quantité appréciable : les chlorhydrates de la base distillée étant entièrement solubles dans l'alcool.

Le sel de platine formé présenta la composition suivante :

0gr.4500 donnèrent 0gr.1890 Pt = 42.00 pour 100.
Le chloroplatinate de méthylamine en contient théoriquement 41.68 pour 100.

De là, il ressort clairement qu'aucune proportion appréciable de pyridine n'existe dans ce composé, puisque le chloroplatinate de pyridine contient 34.67 pour 100 de Pt.

En traitant le chlorhydrate d'apomorphine (tétrapodimorphine) par le même moyen, il se dégageait une légère quantité de méthylamine, mais pas le moindre atome de pyridine.

Tous ces résultats indiquent que les trois séries de dérivés de la morphine, savoir : les mono-, di- et tétramorphine diffèrent entre elles par la manière dont leurs chlorhydrates se comportent sous l'influence de la chaleur; ceux de la monosérie éliminant de l'azote sous forme de pyridine; ceux de la disérie ne donnant aucune quantité appréciable de ce gaz ni aucune base volatile (entre 150-180 degrés); enfin, ceux de la tétrasérie produisant de la méthylamine dans les mêmes circonstances.

En terminant, nous nous faisons un devoir d'offrir nos remercîments à MM. Macfarlane et Comp., d'Édimbourg, pour la bonté qu'ils ont eue de nous fournir gratuitement non-seulement la morphine nécessaire à la préparation des dérivés que nous avons découverts, mais encore une quantité considérable de chlorhydrate d'apomorphine ainsi que d'autres produits variés qui se forment pendant la fabrication, en même temps que ce dernier composé.

§ 3.

ACTION DU NITRATE D'ARGENT ET DE L'ACIDE NITRIQUE SUR CERTAINS DÉRIVÉS DE LA MORPHINE ET DE LA CODÉINE.

Par C.-R.-A. Wright, D. Sc.

Nous avons montré, dans un précédent Mémoire, que lorsque l'on traite par le nitrate d'argent et l'acide nitrique certains corps dérivés des *polymères* de la morphine ou de la codéine, on obtient un liquide rouge sang; tandis que si l'on fait subir ce même traitement à d'autres dérivés normaux contenant plus d'hydrogène que les dérivés polymères de la morphine, on obtient une liqueur d'un jaune brillant. Dans certains cas, la proportion de dérivé, à la disposition de l'opérateur, était suffisante pour lui permettre d'exposer aux rayons solaires les principes colorants formés.

Le dérivé était dissous dans environ quarante fois son poids d'eau bouillante; on y ajoutait un excès de nitrate d'argent, puis on versait goutte à goutte, dans ce liquide chaud, une petite quantité d'acide nitrique concentré. Il se produisait alors un dégagement d'acide carbonique et de produits nitreux. Le chlore, le brome ou l'iode associés au composé examiné étaient précipités à l'état de sels d'argent; il restait un liquide qui, par refroidissement, laissait déposer des flocons amorphes (après avoir filtré bouillant). Ces flocons étaient insolubles dans l'eau, mais ils se dissolvaient dans l'eau bouillante acidulée avec de l'acide nitrique, puis se déposaient de nouveau par refroidissement. Ils n'avaient pas l'apparence lcristalline et présentaient, sous le microscope, l'aspect de chapelets de globules. Bien que de couleurs très-variées, ils offraient peu de différence dans leur composition. Ils n'étaient pas attaqués soit par le sulfure d'ammonium, soit par l'acide chlorhydrique; la potasse caustique n'avait d'autre action sur eux que d'en dissoudre de petites quantités; d'où l'on peut conclure que ces substances n'étaient ni des nitrates ni des composés nitreux.

On obtint par l'analyse les résultats suivants :

A. — *Produit de chlorotétramorphine.* — Ce produit, après avoir été purifié par *recristallisations* (si ce terme peut être employé dans le cas d'une substance non cristalline) dans l'acide nitrique étendu et bouillant, présentait une couleur écarlate très-brillante; sa solution concentrée était rouge sang.

0gr.4760 donnent 0gr.901 CO^2 et 0gr.159 HO.
0gr.4255 — 0gr.803 — et 0gr.141 —
0gr.3805 — 0gr.2015 de platine.

B. — *Produit de tétramorphine.* — Les flocons obtenus dans cette réaction étaient, après purification, d'une couleur rouge brique; leur solution, rouge brun.

0gr.4250 donnent 0gr.847 CO^2 et 0gr.162 HO.
0gr.2415 — 0gr.4785 — et 0gr.099 —
0gr.2845 — 0gr.1380 Pt.

C. — *Produit de la tétracodéine.* — Ce produit avait beaucoup de ressemblance avec celui dérivant de la *tétramorphine.*

0gr.4550 donnent 0gr.8750 CO^2 et 0gr.179 HO.
0gr.5405 — 1gr.0490 — et 0gr.216 —
0gr.4200 — 1gr.1900 Pt.

D. — *Produit dérivant de la base obtenue par l'action de l'acide iodhydrique et du phosphore sur la codéine à 135 degrés*, savoir :

$$\left[(\bar{M} + H^8)^4 + 4HI - 12H^2O\right]$$

Il présentait une teinte jaune avec une légère nuance orangée. Sa solution était jaune foncé, virant légèrement à l'orangé.

0gr.2490 donnent 0gr.4800 CO^2 et 0.0980 HO.
0gr.3305 — 0gr.1545 Pt.

	A		B		C		D
Carbone.....	51.62	51.45	54 36	54.04	52.90	52.93	52.57
Hydrogène...	3.71	3.68	4.23	4.55	4.41	4.44	4.37
Azote.....	7.51		6.89		6.43		6.65

A correspond à la formule $C^{24}H^{20}N^3O^{13}$; B approche de $C^9H^8NO^4$; C est représenté par $C^{19}H^{18}N^2O^{10}$; enfin, D s'accorde avec la formule $C^{18}H^{17}N^2O^9$. On ne pût réussir à obtenir de dérivés à l'aide desquels on aurait contrôlé ces formules.

Les liqueurs mères qui avaient fourni les flocons colorés étaient distillées avec de la potasse caustique. Aucune trace de pyridine ne fut mise en liberté, mais on obtint de l'ammoniaque et de la méthylamine en petite quantité. Les chlorhydrates de ces deux bases furent séparés par l'alcool absolu; on les transforma en sels de platine qu'on analysa. Contrairement à ce qu'on attendait, il ne se forma que des traces de méthylamine dans le cas de l'échantillon C, dérivant de tétracodéine (sans élimination des groupes CH^3, originairement

présents dans cette base), tandis qu'il se produisait une proportion plus considérable de cette base (la méthylamine) dans tous les cas où les groupes CH^3 avaient été, par suite des traitements préalables, éliminés de l'alcaloïde.

Échantillon A (dérivé de *chlorotétramorphine*) :

0gr.4765 donnent 0gr.2005 Pt.

Échantillon B (dérivé de *tétramorphine*) :

0gr.4520 donnent 0gr.1915 Pt.

Échantillon C (dérivé de *tétracodéine*). — On avait à peine assez du sel de platine pour l'analyse; une quantité considérable de chlorure d'ammonium étant produite. Les nombres indiquent que la portion prise par l'alcool n'était guère que du chlorure d'ammonium :

0gr.5260 donnent 0gr.2295 Pt.

Échantillon D (dérivé des liqueurs-mères D mentionnées plus haut) :

0gr.4725 donnent 0gr.1995 Pt.

Échantillon E. — L'action de l'acide iodhydrique sur la morphine donne un produit liquide, jaune foncé, qui laisse déposer des flocons précisément semblables à ceux de D mentionnés plus haut. Par suite d'un accident, la quantité de cristaux recueillis a été insuffisante pour en pouvoir faire l'étude. La liqueur-mère, traitée comme les autres échantillons, fournit un sel de platine dont :

0gr.4415 donnèrent 0gr.1875 Pt.

Calculé.		A	B	C	D	E
Pour le chloroplatinate d'ammonium.	Pt = 44.27	.....	.....	43.63	.....	.....
Pour le méthylammonium.....	Pt = 41.68	42.07	42.36	.....	42.22	42.47

Le produit brun obtenu dans l'extraction de la morphine par le procédé Roberston Gregory, traité par le nitrate d'argent et l'acide nitrique, donna des flocons rouge chocolat contenant :

Carbone.....	37.76	36.91
Hydrogène.....	3.20	2.92

La liqueur-mère séparée de ces flocons donna beaucoup de méthylamine; le sel de platine, obtenu comme il est dit plus haut, donna :

Pt = 42 28 pour 100.

LES ALCOOLS DU SILEX ET DU QUARTZ.

(Extrait d'un mémoire lu devant la *Royal Institution* par M. le professeur Emerson Reynolds.)

Le carbone a été considéré jusqu'ici comme le seul radical formant des alcools; mais la substance qui constitue le silex et le quartz, c'est-à-dire le silicium, doit maintenant être considérée comme ayant cette même propriété de former des alcools et d'autres composés remarquables. Si l'on verse de l'acide sulfurique sur le silex finement pulvérisé mélangé de spath fluor, et que l'on chauffe le tout, on obtient un gaz incolore qui, mis en contact avec de l'eau, se transforme en un liquide gélatineux jouissant de propriétés acides très-nettes. Ce gaz est un composé de fluor et de silicium; c'est le tétrafluorure de silicium; son contact avec l'eau donne naissance à de l'acide hydrofluosilicique et à une certaine quantité de silice hydratée gélatineuse.

L'acide clarifié, traité avec de la soude caustique, donne le sel blanc nommé fluosilicate de soude, dont on extrait directement le silicium en le chauffant avec du sodium métallique. Dans cette réaction, le sodium se substitue au silicium, et ce dernier se dépose dans un tube disposé à cet effet, sous la forme d'une poudre d'un brun foncé.

Comme le carbone, le silicium sous toutes ses formes se combine directement avec le

chlore, et forme un chlorure liquide. C'est un corps très-volatil, qui bout à 50° centigrades, et dont la densité est à peu près une fois et demie celle de l'eau. On peut aussi le préparer avec de la silice, en chauffant cette dernière avec du charbon dans un courant de chlore. Ce composé correspond, par sa formule, au tétrachlorure de carbone.

On peut aisément obtenir l'hydrogène siliciuré à l'état impur par la méthode de Vöhler, en traitant par l'acide chlorhydrique un composé de silicium et de magnésium. Le gaz ainsi préparé est incolore, spontanément inflammable; il brûle au contact de l'air avec une flamme tres-éclairante. A l'état pur, l'hydrogène siliciuré ne s'enflamme pas spontanément sous la pression ordinaire; mais il jouit de cette propriété dans l'air raréfié.

L'hydrogéne siliciuré correspond évidemment dans la série chimique au gaz des marais, le tétrahydrure de carbone.

On a coutume de considérer le gaz des marais comme le radical d'où dérivent les séries alcooliques; et en effet, tous les alcools appartenant au groupe qui comprend l'esprit de vin et l'esprit de bois, sont regardés comme des dérivés du gaz des marais, gaz dans lequel une partie ou la totalité de l'hydrogène a été remplacée par un ou plusieurs radicaux composés, tels que l'hydroxyle, le méthyle, l'éthyle, le propyle, etc.

Dans ces combinaisons, le carbone du gaz des marais est l'élément *groupant* du composé, c'est lui qui sert à relier ensemble les différentes substances qui constituent l'édifice moléculaire. De même, dans l'hydrogène siliciuré, le silicium doit être regardé comme le noyau autour duquel se groupent les autres constituants des alcools dont il me reste à parler.

En 1857, Buff et Vöhler obtinrent un liquide volatil et fumant en chauffant à une température voisine du rouge du silicium dans un courant d'acide chlorhydrique sec. La nature exacte de ce liquide resta inconnue jusqu'en 1871, époque où Friedel et Crafts publièrent les résultats de leurs admirables recherches sur le liquide de Buff et Vöhler, et montrèrent que c'était un mélange de chlorure de silicium et d'un nouveau corps, qui n'est autre qu'un chloroforme dans lequel le carbone est remplacé par du silicium :

$$Si\,H\,Cl^3.\ \text{chloroforme.}\ C\,H\,Cl^3$$

Ce corps est un liquide incolore, fluide, et très volatil qui bout à 35° centigrades. L'une de ses propriétés les plus remarquables est de faire explosion avec une grande facilité, lorsque la vapeur est mélangée à l'air. Si l'on fait passer de la vapeur de chloroforme silicique dans de l'eau à une température voisine de 0° centigrade, on obtient un corps solide blanc, sans aucun dégagement d'hydrogène; il se forme en même temps un liquide acide. Le corps solide blanc étant recueilli, lavé, et desséché à une basse température, forme une poudre blanche inflammable qui a été décrite pour la première fois par Buff et Vöhler. Friedel et Ladenburg ont montré que cette remarquable substance est l'anhydride de l'acide silico-formique. D'après les résultats de mes propres recherches, le liquide acide dont je viens de parler contient, en même temps que de l'acide chlorhydrique, de l'acide silico-formique, corps qui possède des propriétés réductrices aussi énergiques que l'acide correspondant dérivé de l'esprit de bois.

En partant du chloroforme silicique, j'ai été conduit par analogie à conclure à l'existence d'un alcool simple à base de silicium, correspondant précisément à l'esprit de bois. Passant de là à la voie expérimentale, j'ai obtenu des résultats qui, jusqu'à présent, sont absolument favorables aux vues ci-dessus exprimées.

Dans le cours de leurs études si remarquables et si approfondies sur les composés du silicium, Friedel et Crafts découvrirent que le chlorure de silicium agit facilement sur l'alcool ordinaire, pour produire un corps qui est vivement attaqué — les mêmes auteurs l'ont démontré — par un mélange de sodium et une substance assez curieuse, le zinc-éthyle. Le produit ainsi obtenu, traité par la potasse caustique, donne un corps qui est à l'alcool silico-propylique ce que l'acide formique est à l'esprit de bois.

Cet acide silico-propionique est une poudre blanche combustible, semblable à l'anhydride silico-formique, et soluble dans la potasse caustique chaude, mais non dans la soude caustique. C'est un caractère qui permet aisément de la distinguer de la silice. Nous n'avons plus besoin de dire que l'on peut l'obtenir en solution aqueuse et à l'état pur, par l'excellente méthode dialytique du professeur Graham.

Lorsque le chlorure de silicium agit sur l'alcool absolu, il se produit un corps qui, traité par le zinc-éthyle et le sodium, donne un produit éthéré dont on peut tirer l'acide silico-propionique en le traitant par la potasse caustique. Si, au lieu d'employer cet alcali caustique, on continue l'action du zinc-éthyle et du sodium, que l'on décompose les produits avec de l'eau dans des tubes fermés à la lampe, et que l'on distille, on obtient un liquide qui renferme l'un des « alcools de silex » que nous cherchons. C'est l'alcool silico-heptylique, qui correspond précisément à un alcool simple à base de carbone découvert récemment par Nahapetian : ce sont deux alcools tertiaires. On doit à Ladenburg la découverte de ces alcools si peu connus à base de silicium. Celui dont je viens de parler est un liquide incolore, semblable à l'alcool vinique. Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool ordinaire et dans l'éther. Ses propriétés chimiques sont celles des autres alcools; il donne naissance à des éthers, et dissout les alcalis, avec lesquels il forme des alcoolats sodique ou potassique. Quand on fait brûler de l'esprit ordinaire, on obtient une flamme presque incolore; la lumière produite par la combustion de l'alcool silicique, au contraire, est très-brillante, surtout lorsque la flamme est alimentée avec de l'oxygène.

Cet alcool n'est pas le seul qui soit dès à présent nettement défini dans la même série; on connaît au moins un autre composé analogue. En 1870, Friedel et Crafts émirent cette idée que l'éthide silicique, — corps que l'on prépare aisément en faisant agir du chlorure de silicium sur du zinc-éthide — peut être considéré comme un hydrure de silico-nonyle, et que ce corps est à l'alcool ce que le gaz des marais est à l'esprit de bois, ou ce que l'hydrure d'éthyle est à l'alcool ordinaire. Cette heureuse idée fut depuis pleinement confirmée par l'expérience; car en traitant l'éthide silicique par le même procédé que l'on fait subir au gaz des marais pour en tirer l'esprit de bois, on obtient un liquide incolore, plus léger que l'eau et insoluble dans ce liquide. Le point d'ébullition de cette substance est à 190° centigrades. Il donne un éther avec l'acide acétique, dissout le sodium en formant un alcoolat, et en un mot donne toutes les réactions particulières aux alcools. Il est précisément semblable à l'alcool nonylique tiré du pétrole d'Amérique par Pelouze et Cahours.

Ladenburg a fait récemment un nouveau pas en avant, en montrant que le chlorure de silicium peut donner naissance à deux éthers, qui correspondent, je suppose, aux alcools silico-nonylique diatomique et triatomique.

Dans tous les composés qui précèdent, il n'y a qu'une molécule de silicium présente, et bien que le silicium occupe là la position principale comme élément groupant, il serait très-intéressant de voir le silicium se grouper au silicium lui-même et former avec l'hydrogène un composé plus condensé. Ce point paraît à la veille d'être atteint, car Friedel et Ladenburg ont découvert les hexa-chlorure, iodure et bromure de silicium ; et l'éthide peut être obtenu en traitant l'hexa-iodure par le zinc-éthyle.

Il est assez probable qu'avec le dernier de ces composés, on tient le point de départ d'une nouvelle série de corps encore plus complexes, analogues aux dérivés du gaz oléfiant plutôt qu'à ceux du gaz des marais.

C'est sans aucun doute un large et intéressant sujet d'études chimiques, que l'examen de ces analogies entre les composés du carbone et du silicium, qui peuvent faire voir dans les silicates natifs qui forment une si grande partie de la croûte terrestre, des substances correspondantes à quelques-uns des composés organiques les plus complexes.

Il est rare que l'on aperçoive tout d'abord l'intérêt pratique qui s'attache aux recherches scientifiques. Qui aurait pu supposer que la découverte du benzole eût pu donner naissance à un grand nombre des magnifiques substances tinctoriales dont la fabrication a acquis aujourd'hui un si grand développement? Dans cet exemple, comme dans des centaines d'autres, les découvertes de la science, semences qui semblaient insignifiantes et stériles, ont donné naissance à un arbre vigoureux, dont les fruits sont maintenant précieux à l'industrie. Espérons qu'un avenir semblable est réservé à quelques-uns des « alcools de silex » dont nous venons de parler, et qu'en poursuivant l'étude des composés siliciques analogues aux combinaisons les plus compliquées du carbone, nous serons conduits à apprécier plus complétement, les admirables lois harmoniques et économiques de la nature.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 29 décembre 1873. — Sur la formation des équations de condition qui résulteront des observations du passage de Vénus du 8 décembre 1874; par M. Puiseux.

— Nouvelle réponse de M. Trécul à M. Pasteur, concernant l'origine de la levûre de bière et réponse, *séance tenante*, de M. Pasteur à M. Trécul. — Deux déclarations assez raides et pleines de *mycoderma aceti*.

— Élection d'un correspondant pour la section d'Astronomie, en remplacement de feu Encke. — Au premier tour de scrutin, sur 39 votants, M. Lockyer obtient 35 suffrages, M. Newcomb 2, Warren de la Rue 1. Il y a un billet blanc.

— Nomination d'un second correspondant pour la même section en remplacement de feu l'amiral Smyth. — Sur 46 votants, M. Roche obtient 39 suffrages, M. Tisserand 3, et MM. Newcomb et Warren de la Rue chacun 1.

— Nouveau Mémoire de mécanique moléculaire de M. J. Boussinesq.

— Recherches sur l'isomérie dans les matières albuminoïdes; par M. A. Béchamp.—Lettre à M. Dumas. « Il y a quelques années, pendant que j'étudiais les produits de l'oxydation des matières albuminoïdes par l'hypermanganate de potasse, j'ai eu l'occasion de déterminer le pouvoir rotatoire de l'albumine du blanc d'œuf. J'avais trouvé que ce pouvoir, pour la teinte de passage, était compris entre 40 et 42 degrés. Parmi les produits de l'oxydation de cette albumine se trouvaient des composés à réaction acide, dont les pouvoirs rotatoires, de même sens que celui de l'albumine, étaient de 43, 49, 52 et même 56 degrés. Je vis bientôt que je n'opérais pas sur des matières toujours identiques, et que le blanc d'œuf contenait plusieurs substances albuminoïdes possédant des pouvoirs rotatoires inégaux. L'albumine soluble, préparée par l'élégant procédé de M. Wurtz, possède un pouvoir rotatoire compris entre 30 et 34 degrés, toujours à gauche. Ne pouvant attribuer une si grande différence à une erreur d'observation ni à des impuretés, j'imaginai que, outre l'albumine soluble de M. Wurtz, le blanc d'œuf en contenait une autre d'un pouvoir rotatoire plus élevé et de même sens; c'est, en effet, ce qui a lieu. Quoique la révision des matières albuminoïdes, que j'ai entreprise, soit loin de son terme, il s'en dégage pourtant quelques conséquences qui me paraissent mériter de vous être communiquées.

Il me semble, si j'ai bien compris votre pensée, que vous n'avez jamais cessé d'admettre plusieurs espèces distinctes de matières albuminoïdes, la notion de l'espèce chimique étant conçue selon les idées de M. Chevreul. En effet, dans la *Statistique chimique des êtres organisés*, vous avez dit : « La fibrine, l'albumine, le caséum, etc., présentent une analogie singulière avec le ligneux, l'amidon et la dextrine. » Or, le ligneux, l'amidon et la dextrine, quoique doués de la même composition, sont bien évidemment des espèces chimiques distinctes. Ces idées, je les avais adoptées et défendues dans ma Thèse. A la même époque, en 1856, Ch. Gerhardt disait :

Ces matières possèdent non-seulement la même composition, mais encore la même constitution chimique; elles ne diffèrent que par leur état physique ou par la nature des substances minérales avec lesquelles elles sont combinées. Il ajoutait : Il y aurait donc un principe unique, un acide faible, qui, tantôt soluble, tantôt insoluble, (à la manière de l'acide tartrique anhydre, du chloral, de l'aldéhyde, etc.), constituerait l'albumine, la caséine la fibrine, suivant qu'il serait ou non combiné avec les alcalis ou mélangé avec des sels étrangers. Si l'on conserve à ce principe le nom d'*albumine*, on peut dire que le blanc d'œuf et le sérum, solubles et coagulables par la chaleur, sont formés de bialbuminate de soude; que la caséine du lait, soluble et incoagulable par la chaleur, représente de l'albumine neutre de potasse, et que la fibrine est l'albumine insoluble ou coagulée, plus ou moins mélangée de phosphates terreux.

Pour M. Eichwald, « les diverses matières albuminoïdes sont encore composées d'une seule et même substance modifiée par des combinaisons avec des matières colloïdes ou cristalloïdes. L'albumine du sang serait une combinaison d'albumine et de sel marin; par l'ac-

tion prolongée de l'eau, elle se précipiterait à l'état colloïde (syntonine) ou à l'état coagulé. La précipitation par la chaleur s'expliquerait par la décomposition de la combinaisou saline, plus facile à chaud qu'à froid. » Pour M Soxhlet, « il y a identité absolue entre les albuminates alcalins et la caséine. » Selon l'auteur, la caséine et les albuminates alcalins auraient le même pouvoir rotatoire.

J'ai toujours supposé que ces opinions ne reposaient sur rien de solide. Je suis en mesure de démontrer chimiquement ce que, en 1856, je considérais comme démontré anatomiquement.

Je ne peux pas, dans cette lettre, décrire les procédés de séparation et d'observation que j'ai appliqués; je me bornerai à énumérer les diverses substances que j'ai isolées et à donner le pouvoir rotatoire qui les caractérise individuellement comme espèces, les distinguant absolument les unes des autres. C'est de la discussion de ces pouvoirs rotatoires et de la composition élémentaire des substances qui les possèdent que se dégagera la notion juste du vrai caractère de l'isomérie dans les matières albuminoïdes.

Suit une première étude de l'auteur du *blanc d'œuf de poule*, du *jaune d'œuf de poule*, des *matières albuminoïdes du lait de vache, de la protéine de blanc d'œuf*, et de *l'albumine du sérum du sang*.

Les pouvoirs rotatoires de la plupart d'entre elles, toutes choses égales d'ailleurs, sont si différents qu'aucune cause d'erreur ne pourrait expliquer pourquoi la caséine a un pouvoir rotatoire trois fois plus grand que celui de l'albumine soluble de M. Wurtz et deux fois plus grand que celui de l'autre albumine du blanc d'œuf. (M. Béchamp a trouvé trois albumines différentes dans le blanc d'œuf).

M. Dumas, après avoir donné connaissance à l'Académie de cette lettre très-intéressante, ajoute que, dans quelques recherches sur le lait de vache, dont il s'est occupé cette année, il a constaté, comme M. Béchamp, mais par d'autres moyens, la présence dans ce lait de trois matières albuminoïdes distinctes, le caséum, toutefois, demeurant très-prépondérant par sa quantité relative.

— Action de l'eau sur le plomb laminé. Note de M. H. Marais. — Après avoir parlé des réactifs du plomb, l'auteur dit : « L'opinion la plus accréditée, en France et en Angleterre, est que l'eau potable n'attaque pas le plomb. On a dit que la présence d'une petite proportion de sels calcaires, carbonates ou sulfates, suffit pour empêcher toute action dissolvante, ou tout au moins pour la limiter : nous ne craignons pas d'affirmer que cette opinion est erronée. En mettant en contact des rognures de plomb avec de l'eau potable, qui se trouble par l'ébullition et contient un excès de carbonate et bicarbonate calcaires, on peut constater, au bout de trois jours seulement, la présence d'une fine poussière blanche, qui se caractérise nettement comme étant du carbonate de plomb. L'acide sulfhydrique n'accuse point la présence du plomb dans l'eau transparente qui surnage; mais, au bout de vingt jours, ce réactif communique à l'eau une teinte appréciable.

L'eau potable, chargée d'acide carbonique sous pression, et dans laquelle on laisse séjourner quelques rognures de plomb laminé, dissout une quantité de plomb qui, dosé à l'état de sulfure, représente 6 *milligrammes* de métal par demi-litre d'eau gazeuse. Dans ce cas, il ne s'est formé aucun trouble dans l'eau en expérience : le sel de plomb formé était dissous.

La filtration d'une eau plombifère sur une couche de braise de boulanger, grossièrement pulvérisée, suffit pour enlever le plomb dans une solution qui en contient même 1 *décigramme par litre*. Toutefois, nos expériences sur ce sujet ne sont pas encore assez nombreuses pour que nous puissions garantir la constance de ce résultat. »

— Organogénie comparée de l'androcée dans ses rapports avec les affinités naturelles; par M. Ad. Chatin.

Sur les Phylloxeras hibernants, leur agilité, leur réveil produit artificiellement; par M. Max. Cornu.

M. A. Milius adresse une nouvelle note concernant l'emploi du cyanure de potassium pour détruire le Phylloxera.

— M. A. Netter adresse une note intitulée : « Cause et nature du choléra. » L'auteur

admet l'existence d'un *ferment cholérique*, de la catégorie des ferments qui sont tués par l'oxygène libre.

M. Doumet-Adanson, sur le point d'entreprendre un voyage d'exploration dans la Tunisie, se met à la disposition de l'Académie pour les recherches botaniques, zoologiques et minéralogiques dont elle voudrait bien le charger. — Renvoi à une Commission.

— Observations relatives à une note précédente de M. Menabrea, concernant la série de Lagrange; par M. Genocchi.

— Recherches sur l'hydrure d'arsenic; par M. Engel. — Depuis longtemps déjà on admet, dans les ouvrages de chimie, que le dépôt qui se forme lorsqu'on traite l'arséniure de zinc par l'acide chlorhydrique est de l'hydrure d'arsenic.

M. Soubeiran, en 1830, nia ce fait et démontra que le corps ainsi obtenu ne renferme pas d'hydrogène.

M. Wiederhold prétend qu'on obtient de l'hydrure d'arsenic en traitant par l'acide chlorhydrique un alliage de une partie d'arsenic et de cinq parties de zinc, tandis que ce corps ne se forme pas par l'action de l'acide chlorhydrique sur un alliage de une partie d'arsenic et de trois parties ou moins de zinc; il explique ainsi pourquoi Soubeiran n'avait pas obtenu d'hydrure d'arsenic en dissolvant l'arséniure de zinc dans l'acide chlorhydrique.

M. Wiederhold fit l'analyse du produit qu'il avait obtenu et lui assigna la formule As^2H. L'auteur, en ne tenant compte que des analyses qui lui ont donné le maximum de gaz, trouve que 1 gramme d'hydrure d'arsenic donne en moyenne $0^{gr}.00484$ d'hydrogène. La formule As^2H en exigerait $0^{gr}.00668$.

J'ai préparé l'arséniure de zinc en suivant exactement le procédé indiqué par ce chimiste; on n'obtient qu'une très-faible quantité du corps brun, en dissolvant l'arséniure de zinc dans l'acide chlorhydrique. Ce corps a toutes les apparences de l'arsenic métallique précipité : chauffé avec l'oxide de cuivre dans un tube à analyse organique, il ne m'a jamais donné trace d'eau; chauffé à 200 degrés et au-dessus, il ne m'a pas donné d'hydrogène.

Mes conclusions sont donc que la dissolution de l'arséniure de zinc dans l'acide chlorhydrique ne donne pas naissance à de l'hydrure d'arsenic, contrairement à ce que disent la plupart des auteurs sur la foi des expériences de Wiederhold; ces conclusions sont celles de Soubeiran, dans un travail antérieur à celui de Wiederhold. Tout récemment, Janowski est arrivé aux mêmes résultats; mais il n'indique pas le détail de ses expériences.

Action de l'iode sur l'acide urique; par M. Frédéric Wurtz.

Quand on introduit de l'iode dans l'acide urique, tenu en suspension dans de l'eau, cet iode disparaît peu à peu. La réaction est plus rapide à chaud.

L'acide urique subit une décomposition. Parmi les produits de la décomposition, j'ai constaté la présence de l'alloxane, avec formation d'acide iodhydrique. Je suppose que, parmi les autres produits, il y a formation d'urée.

— Synthèse de l'oxalyl-urée (acide parabanique); par M. E. Grimaux. — Guidé par des vues théoriques fort justes, l'auteur a fait réagir l'oxychlorure de phosphore sur l'acide oxalurique pour réaliser cette synthèse.

L'acide oxalurique bien desséché est arrosé de trois fois son poids d'oxychlorure de phosphore, et le mélange est porté, au bain d'huile, à une température de 200 degrés. Après l'expulsion de l'oxychlorure, cette température est maintenue jusqu'à ce que la masse ne dégage plus d'acide chlorhydrique. Le contenu du ballon est une masse blanche, agglomérée, colorée seulement dans les parties qui touchent les parois du ballon. Ce corps se dissout facilement dans l'eau froide, tandis que l'acide oxalurique y est, presque entièrement insoluble. La solution aqueuse filtrée évaporée et reprise par l'alcool, puis la solution alcoolique évaporée a siccité et reprise par l'eau, cristallise et donne un corps qui présente tous les caractères de l'oxalyl-urée.

La composition $C31.15H1.83Az24.48$ est aussi celle de l'oxalyl-urée.

— Sur une nouvelle disposition de la pile hydro-électrique à sulfate de cuivre; par M. Trouvé. — C'est une disposition nouvelle de la pile à sulfate de cuivre, à courant constant imaginée en 1829 par M. Becquerel, et dans laquelle les sels de cuivre et de zinc, qui son en rapport avec les métaux de même nom, dans chaque couple, sont simplement maintenus

par action capillaire dans des tampons de papier. — Quand l'eau s'évapore, la pile cesse de fonctionner et reste inactive, pour reprendre son action première lorsqu'elle est de nouveau rendue humide.

— Observations sur l'existence de certains rapports entre le mode de coloration des oiseaux et leur distribution géographique; par M. Alph. Milne-Edwards. — Mémoire intéressant où l'auteur n'a pas manqué, en sa qualité d'aspirant à quelque chose, de placer cette phrase à l'adresse du Directeur prorogé du Muséum d'histoire naturelle. « Sans le secours offert par les cercles chromatiques dont la science et les arts sont redevables à M. Chevreul, il m'aurait été difficile de bien apprécier les tons et les nuances dont j'avais à tenir compte et plus difficile encore de formuler nettement les résultats fournis par l'observation; mais, à l'aide de ces cercles, ce travail a été singulièrement facilité. »

Au tour de MM. Dareste et Friedel d'employer les cercles chromatiques s'ils veulent se consolider au Muséum.

— Sur la structure de l'estomac chez l'*hyrax capensis*; par M. George. Présenté par M. H. Milne-Edwards.

— Sur des pièces fossiles provenant de Batraciens, etc., etc.; par M. H. Filhol. Présenté par M. H. Milne-Edwards.

— Sur le développement du phragmostracum, etc., etc.; par M. Munier-Chalmas. Présenté par M. H. Milne-Edwards.

— Les trombes et les tourbillons; par M. E. Mouchez.

M. Mouchez, capitaine de vaisseau, envoie un mémoire relatif aux trombes. Il a eu l'occasion d'en observer un certain nombre et il les décrit. La trombe qui survient par calme plat apparaît toujours dans les mêmes conditions. De gros nuages noirs se montrent au ciel; une ligne horizontale noire se dessine sur le ciel voilé de cirrus; puis de la ligne noire descend une protubérance qui s'allonge vers la mer en une sorte de tube. Le tube reste vertical, si le calme est absolu; s'il y a une légère brise, il ondule. On voit alors se former une enveloppe à ce tube, une sorte de manchon. Bientôt la surface de la mer bouillonne et un jet de vapeur s'élève de la mer; puis le phénomène perd de son intensité et tout rentre dans le calme.

M. le commandant Mouchez est si certain que ces météores sont inoffensifs, qu'il a déjà sollicité la permission d'aller placer un baromètre à leur base. Il est bien entendu qu'il ne s'agit pas ici des cyclones, mais de trombes au calme plat.

— Sur les effets du chanvre indien (Haschich), par M. A. Naquet. — « Les symptômes propres au poison lui-même, et qui se reproduisent chez tous les sujets, sont : Les hallucinations qui portent le sujet à s'imaginer qu'il monte à cheval, qu'il chasse, qu'il voit de l'eau bleue, qu'il nage ou qu'il monte en barque, qu'il voyage, qu'il s'envole, qu'il ne pèse plus. A ces effets, je crois devoir joindre, avec plus de réserve, quoique ce symptôme n'ait jamais fait défaut dans mes observations, une tendance aux jeux de mots et aux dissertations grammaticales..... »

Chez les Députés dits radicaux, le Haschich doit vous transporter au Ministère et même à la Présidence, et vous faire rêver *République universelle*.

Séance du 5 janvier 1874. — L'Académie devant renouveler, comme elle le fait chaque année, son bureau et sa commission administrative, procède à la nomination d'un vice-président pour l'année 1874, lequel doit être choisi parmi les membres de l'une des sections des sciences physiques.

Au premier tour de scrutin, sur 47 votants,

M. Fremy obtient.....	25	suffrages.
M. Balard.....	20	—
M. Peligot.....	2	—

M. Fremy est proclamé élu pour *vice-présider* cette année, et rappeler à l'ordre M. Pasteur.

— Par un autre tour de scrutin, MM. Chasles et Decaisne sont élus membres de la Commission administrative.

M. DE QUATREFAGES, avant de quitter le bureau, donne l'état des publications de l'Académie, et passe en revue les pertes éprouvées par le décès des membres associés et correspondants de l'Académie, ainsi que des savants élus ou qui restent à élire pour les remplacer. Cette double liste est fort longue, et c'est le cas de dire : Les morts vont vite.

— Sur la conductibilité des tensions magnétiques; par M. JAMIN. — Quand on soumet une longue barre de fer à l'action d'un puissant électro-aimant, il y a naturellement aimantation du fer. Le magnétisme de la barre est en équilibre avec le magnétisme de l'électro-aimant; seulement, à partir d'un certain point, la quantité de magnétisme développé va en diminuant assez rapidement, tout en se maintenant jusqu'à l'extrémité.

Si, au lieu d'une barre de fer, on prend une barre d'acier, le phénomène change, la quantité de magnétisme est moindre au point de contact avec l'aimant que dans le cas du fer, et la conductibilité est très-réduite; au delà d'un certain point, assez peu éloigné, la quantité de magnétisme de la barre est nulle. En sorte que l'on peut ainsi engendrer dans une barre un pôle à une extrémité, pôle énergique d'ailleurs, et à l'autre aucun pôle; le magnétisme s'est distribué sur une partie de la barre sans atteindre l'extrémité. L'effet est d'autant plus marqué que l'acier est plus dur et jouit d'une force coërcitive plus grande.

M. Jamin place sous les yeux de l'Académie des barreaux aimantés à un seul pôle. On voit la limaille de fer attirée vivement d'un côté, puis nullement de l'autre.

— Sur une forme nouvelle et simple du pro-embryon des échinodermes; par M. DE LACAZE-DUTHIERS.

— Interprétation mécanique des lois de Dulong et Petit et de Wœstyn sur les chaleurs spécifiques atomiques. Observations présentées, à propos des dernières communications de MM. Lockyer, Dumas et Berthelot, relatives à la nature des éléments des corps; par A. LEDIEU.

— M. PLATEAU fait hommage à l'Académie d'un ouvrage qu'il vient de publier sous le titre : *Statistique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires.*

— Remarques relatives aux rapports entre les chaleurs spécifiques et les poids atomiques pour les corps simples et composés; par A. PISSIS.

— Recherches sur l'urine ammoniacale, ses dangers et les moyens de les prévenir; par MM. GOSSELIN et A. ROBIN.

« Dans les maladies des voies urinaires, disent les auteurs, l'urine devient quelquefois alcaline et ammoniacale par la formation du carbonate d'ammoniaque. Or, absorbée par une plaie de la vessie ou de l'urèthre, c'est-à-dire par d'autres capillaires que ceux du tube digestif, ce carbonate est-il toxique? Pour résoudre ce problème, nous avons fait sur les lapins et les cochons d'Inde deux séries d'expériences. » Ces expériences ont été pratiquées en injectant sous la peau d'un grand nombre de lapins ou de cochons d'Inde soit une solution de carbonate d'ammoniaque, soit de l'urine ammoniacale provenant d'un malade, et elles ont conduit les auteurs aux conclusions suivantes :

1° L'absorption de l'urine alcaline ammoniacale est possible par les solutions de continuité de la vessie et de l'urèthre, et elle est dangereuse;

2° Il y aurait avantage pour les malades à supprimer ou à diminuer l'état ammoniacal;

3° L'acide benzoïque et peut-être d'autres acides végétaux peuvent conduire à ce résultat;

4° L'administration de l'acide benzoïque doit être conseillée pour les sujets atteints de cystite ammoniaco-purulente, et particulièrement pour ceux d'entre eux qui ont à subir des opérations sur les voies urinaires. »

Ajoutons, pour tout dire, que MM. Gosselin et Robin ont administré à des malades dont l'urine était ammoniacale de l'acide benzoïque à la dose de 1 à 2 grammes par jour, et qu'ils sont parvenus, par ce moyen, à ramener l'urine à l'état neutre.

Une discussion s'engage au sujet de cette Note intéressante.

M. WURTZ. — Nous savons tous depuis longtemps que l'acide benzoïque, en passant dans l'économie, se dédouble et donne de l'acide hyppurique. C'est ainsi que l'urine ammoniacale peut devenir de basique acide.

M. Berthelot. — Je désirerais savoir comment, sous quelle forme M. Gosselin administre l'acide benzoïque? à l'état de benzoate ou d'acide benzoïque.

M. Bouley. — C'est à l'état d'acide benzoïque.

M. Berthelot. — Mais l'acide benzoïque est extrêmement peu soluble dans l'eau; ce liquide n'en dissout guère que 3 à 4 grammes par litre.

M. Bussy. — L'acide benzoïque est administré par M. Gosselin en suspension dans l'eau. On verse de la poudre d'acide benzoïque dans l'eau, et on la donne sous cette forme au malade.

M. Pasteur. — On peut se demander pourquoi l'urine est ammoniacale, et si la production de l'ammoniaque ne résulterait pas de l'action d'un ferment dans la vessie, ferment introduit par suite d'une plaie, d'une opération ou même entraîné par le sang jusque dans les reins et l'urèthre; on sait que l'acide phénique réussit bien, dans différentes opérations, à arrêter la fermentation; peut-être suffirait-il de l'employer pour empêcher toute complication ultérieure.

M. Bouley. — Oui, l'application de l'acide phénique pourrait certainement être suivie de bons effets; mais l'administration de l'acide benzoïque, tout aussi facile d'ailleurs, présente cet avantage d'empêcher pendant de longues heures, avant et après l'opération, l'urine de tourner à l'ammoniaque; l'acide phénique n'a qu'une action locale et momentanée.

M. Pasteur. — Parfaitement; mais, en définitive, l'urine devient ammoniacale ou par suite de conditions particulières dépendantes de tout l'organisme, ou seulement par suite de l'introduction d'un ferment dans la vessie; rien ne prouve que ce ne soit pas plutôt cette dernière cause d'altération qui soit la vraie. Dans mon esprit, c'est même la seule, bien que ce ne soit qu'une simple présomption, et, dans ce cas, l'acide phénique suffirait pour arrêter la fermentation.

M. E. Fremy. — Mais M. Pasteur pense donc que, lorsque l'urine devient spontanément ammoniacale, c'est encore à des germes apportés par l'air qu'il faut rapporter l'altération?

M. Pasteur. — Certainement; toujours les germes de l'air! Pour moi, s'il y a production de carbonate d'ammoniaque, c'est qu'un ferment s'est glissé dans la vessie et a déterminé la génération d'ammoniaque.

Comment s'y est-il glissé? soit par une plaie, soit même par le canal intestinal si chargé de germes de toute nature. Je n'ai pas étudié la question; par conséquent, je ne suis pas en état de rien affirmer, mais je crois que les chirurgiens introduisent le plus souvent le germe en ouvrant la porte au mal. Leurs instruments peuvent porter à leur surface des germes dangereux que l'on introduit par mégarde dans la plaie. Ainsi surviendraient les complications, les fermentations que, depuis quelques années, on tend à combattre avec succès à l'aide des injections phéniquées.

Il me paraîtrait donc utile d'engager les opérateurs à n'introduire leurs instruments dans la plaie qu'après les avoir préalablement chauffés et laissés refroidir. En chauffant, on détruit les germes déposés par l'air; il est vrai qu'il peut s'en déposer d'autres pendant le refroidissement; mais ce temps est court et les chances de danger diminuent; d'ailleurs les germes morbides n'abondent pas dans l'atmosphère, et ce serait un hasard bien rare qu'il s'en déposât de nouveaux après le chauffage et jusqu'à l'introduction de l'instrument dans la plaie. C'est évidemment un bon moyen préventif dans tous les cas.

Cette discussion intéressante s'est continuée à l'Académie de médecine, dans la séance du 20 janvier. Nous la donnons *in extenso*, d'après le *Bulletin de l'Académie de médecine*, à la suite de ces séances (voir page 143).

— Sur une ascension du ballon le *Jules Favre*, en Russie, exécutée par M. Bunelle. Relation du voyage par M. W. de Fonvielle. — Toujours en l'air et au milieu des éclairs et du tonnerre, ce brave Fonvielle! L'ascension de M. Bunelle, qu'il décrit, est intéressante en ce que l'aéronaute a pu, à plusieurs reprises, traverser la même couche de nuages et observer avec soin ce qui se passait aux deux surfaces extrêmes de la couche vaporeuse. Or, selon M. Bunelle, à la partie inférieure, le nuage se résolvait en pluie, tandis qu'à la partie supérieure il se maintenait à l'état de vapeurs. La pluie résultait donc d'une condensation pro-

gressive et superficielle de la masse nuageuse. A la suite de ce récit, M. Fonvielle appelle l'attention de l'Académie « sur l'intérêt qu'il y aurait à suivre une goutte de pluie, pendant toute sa course, depuis la nuée où elle se forme, jusqu'à la terre où elle se precipite, soit qu'elle augmente de volume, soit qu'elle diminue, soit même qu'elle se change en grêle en se solidifiant sous l'action du froid. » Voilà un projet d'étude auquel on n'avait pas encore songé et qui pourrait bien donner lieu à la création d'une nouvelle place à l'observatoire météorologique.

— M. l'abbé Aoust présente à l'Académie un ouvrage nouveau : « l'*Analyse infinitésimale des courbes planes*.

— M. Poey écrit une nouvelle lettre sur les rapports entre les taches solaires, les tremblements de terre aux Antilles et au Mexique et les éruptions volcaniques sur tout le globe.

— Recherche des conditions pour qu'une conique ait, avec une courbe donnée, un contact d'ordre déterminé. Note de M. Painvin, présentée par M. Chasles.

— Réponse aux remarques de M. Faye sur les trombes terrestres et solaires. M. le docteur Reye maintient que le mouvement de l'air dans les trombes est ascendant; M. Faye soutient qu'il est descendant et qu'il le prouvera dans une prochaine séance.

— Sur la période variable, à la formation du circuit voltaïque. Réponse à M. Blaserna. Note de M. A. Cazin.

— Sur les conditions de la formation du borax octaédrique; par M. Gernez. — Le borax affecte deux formes, il cristallise sous forme d'octaèdre et il possède alors 5 équivalents d'eau, et sous forme de prisme oblique avec 10 équivalents d'eau.

D'après les travaux de Payen, on pensait que le borax octaédrique n'était qu'une forme exceptionnelle résultant de la température à laquelle ce corps avait été soumis dans les fabriques de production; la vraie forme stable eût correspondu au borax prismatique.

M. Gernez, par des expériences très-fines, démontre que c'est tout le contraire qui a lieu. La forme stable est la forme octaédrique; la forme exceptionnelle est la forme prismatique. Si on rencontre cette dernière dans les fabriques, cela tient à ce que l'atmosphère charrie des cristaux microscopiques de borax prismatique, et ces cristaux déterminent la cristallisation prismatique. Si le borax prismatique se transforme à une température plus haute en borax octaédrique, c'est que la chaleur lui fait perdre de l'eau.

Nous publierons d'ailleurs cette note *in extenso* dans l'intérêt des fabricants.

— Constitution géologique des îles voisines du littoral de l'Afrique, du Maroc à la Tunisie; par M. Ch. Vilain.

— Sur une faune carbonifère marine, découverte aux environs de l'Ardoisière, dans la vallée du Sichon (Forez); par M. Julien.

— Note sur la dispersion géographique des fougères de la Nouvelle-Calédonie; par M. Eugène Fournier.

— Sur le régime pluvial de la zone torride, dans le bassin de l'océan Atlantique; par M. V. Raulin.

— M. E. Laborde adresse une Note concernant l'absorption du gaz ammoniacal sec par le sucre de canne. En employant du sucre de canne absolument sec et le soumettant à l'action d'un courant de gaz ammoniac, séché par une longue colonne de chaux vive, on voit le sucre prendre d'abord une certaine opalescence et la consistance cireuse indiquée par Raspail; mais, au bout de douze heures, il se liquéfie et coule à la surface du tube qui le contient.

Des pesées successives ont conduit à une valeur maxima, pour le gaz absorbé, qui est 7.83 pour 100 en poids. Cette quantité s'abaisse dès que le courant gazeux se ralentit.

Exposé à l'air, le sucre perd peu à peu le gaz qu'il retenait, jusqu'à 1 ou 2 pour 100. Au bout de trois mois, le sucre renfermait encore 0.37 pour 100 de gaz ammoniac et avait gardé une saveur fort piquante.

Le glucose présente de même une liquéfaction très-rapide; mais il y a rapidement coloration et formation d'un produit cristallisé en très-petites aiguilles.

— M. Tresca présente à l'Académie, de la part de M. Eug. Catalan, actuellement professeur à l'Université de Liége, la collection complète des polyèdres semi-réguliers, qui ont fait l'objet d'un des plus intéressants Mémoires de ce géomètre.

— M. le baron Larrey appelle l'attention de l'Académie sur un ouvrage imprimé en anglais, de M. J. Barnès, chirurgien général de l'armée des États-Unis d'Amérique, et intitulé : *Histoire médicale et chirurgicale de la guerre de 1861 à 1865.*

— Comité secret à cinq heures un quart jusqu'à six heures.

Séance du 12 janvier. — Tables du mouvement de Jupiter, fondées sur la comparaison de la théorie avec les observations ; par M. Le Verrier.

— Troisième mémoire sur la dynamique chimique : De l'intervention de l'eau dans les combinaisons chimiques ; des électrodes à eau et autres liquides, et de leurs propriétés ; par M. Becquerel.

— Sur la distribution du magnétisme dans le fer doux ; par M. J. Jamin.

— Sur la chaleur dégagée dans les combinaisons de l'azote avec l'oxygène ; par M. Berthelot. — « Mes recherches ont porté sur les objets suivants : 1° Études sur les azotites et sur leur transformation en azotates ; 2° Formation des azotites et des azotates, à partir des éléments ; 3° Formation thermique de tous les oxydes de l'azote dans l'état gazeux, à partir des éléments ; 4° Application des résultats précédents à diverses réactions, et notamment aux décompositions définies de la poudre et des corps explosifs qui dérivent de l'acide azotique. »

Pour l'étude des azotites, le savant chimiste s'est d'abord appliqué, comme il le dit, à l'obtention d'un composé cristallisé, stable, parfaitement défini, et qui pût fournir à ses essais une base indiscutable. Il a fait choix de l'*azotite de baryte.*

« J'ai préparé, dit-il, ce corps, par la réaction de la vapeur nitreuse (amidon attaqué par l'acide azotique) sur un mélange de carbonate et d'hydrate de baryte tenus en suspension dans l'eau. J'ai fait cristalliser l'azotite de baryte à plusieurs reprises, de façon à le séparer complétement de l'azotate. J'ai préparé près de 1 kilogramme de ce sel et j'en ai vérifié la pureté par l'analyse : AzO^4Ba,HO. »

Ce sel se présente en petits prismes aiguillés et brillants, confusément assemblés. L'évaporation spontanée, très-lente, le fournit en gros cristaux maclés, qui offrent l'apparence d'une double pyramide hexagonale assez aiguë. C'est, en réalité, une forme limite, appartenant au système du prisme rhomboïdal droit, analogue à celle du sulfate de potasse.

Un autre sel très-intéressant, et qui a pour nous un double intérêt par sa présence dans les eaux fluviales contaminées, comme le signalent les chimistes dont nous avons publié les mémoires dans notre dernier numéro, est l'*azotite d'ammoniaque.*

« Ce sel, dit M. Berthelot, n'a guère été étudié jusqu'ici. Je l'ai préparé par double décomposition entre les solutions concentrées, mais froides, de sulfate d'ammoniaque et d'azotite de baryte. On évapore dans le vide, sur la chaux vive, aussi rapidement que possible. On obtient un sel blanc, cristallin, mais élastique et tenace ; il se laisse rouler entre les doigts et il adhère aux parois des vases, à la façon du pseudo-camphre artificiel. Il est neutre aux réactifs colorés. Sa composition répond exactement à la formule AzO^3,AzH^3,HO. Il est très-déliquescent. Ce sel se décompose spontanément en dégageant de l'azote, même à la température ordinaire, sans changement dans la neutralité. La réaction, très-lente en hiver, s'accélère en été. Chauffé vers 60 à 70 degrés, au bain-marie, il demeure quelque temps sans changement apparent, puis il *détone* avec violence. Il détone également sous le choc du marteau ; ce sel doit donc être manié avec prudence.

Les solutions aqueuses et concentrées de l'azotite d'ammoniaque se décomposent beaucoup plus vite à froid que le sel sec, et beaucoup plus vite aussi que les solutions étendues, minimum de stabilité fort singulier et difficile à expliquer. Aussi ces solutions, étant agitées, moussent comme du vin de Champagne. La réaction s'accélère avec l'élévation de température, mais se ralentit extrêmement avec la dilution.

On obtient ce sel du premier coup, sous forme de cristaux, en faisant arriver dans une éprouvette, par de larges tubes, de l'oxygène et un mélange sec de bioxyde d'azote et de gaz ammoniac. L'eau nécessaire à la constitution de l'azotite est fournie ici par une portion des trois gaz.

C'est une élégante expérience, qui permet de montrer aisément l'azotite d'ammoniaque

dans des cours publics; elle y rend également manifeste la mise à nu de l'azote contenu dans le bioxyde.

— Un Mémoire d'*Anatomie comparée*; par M. Ch. Martins.

— M. Le Verrier présente à l'Académie le tome X des *Annales de l'Observatoire de Paris*, partie des Mémoires.

— Sur le problème des trois corps. Note de M. F. Siacci.

— Études sur la diffraction; méthode géométrique pour la discussion des problèmes de diffraction. Note de M. A. Cornu.

— Physiologie du vol des oiseaux; du point d'appui de l'aile sur l'air. Note de M. Marey.

— Organogénie comparée de l'androcée dans ses rapports avec les affinités naturelles; par M. Ad. Chatin.

— Sur la transformation du vibroscope en tonomètre et sur son emploi pour la détermination du nombre absolu des vibrations; par M. A. Terquem.

— Pyromètre acoustique; par M. J. Chautard.

— Du chloral et de sa combinaison avec les matières albuminoïdes; par M. J. Personne. Dans un travail sur le chloral, présenté à l'Académie en 1869, l'auteur a cherché à démontrer, par expérience, que la transformation du chloral en chloroforme au sein de l'économie, ainsi que l'avait formulée M. Liebreich, est bien réelle, contrairement à l'opinion de quelques médecins français. Tenant à justifier ses premières expériences, l'auteur en a fait de nouvelles, et elles tendent, selon lui, à éclairer complétement l'action physiologique du chloral.

« Le sang frais, additionné d'hydrate de chloral et maintenu à la température ordinaire, se coagule complétement, conserve sa couleur rouge et reste sans altération (1). Un morceau de muscle étant plongé dans une dissolution d'hydrate de chloral à $^1/_{10}$, sa couleur pâlit un peu; il en exsude un liquide rougeâtre qui dépose bientôt un sédiment briqueté. Après quelques heures d'immersion, le muscle, abandonné à la température de + 15 a 20 degrés, ne se putréfie plus; il se dessèche rapidement, prend une teinte plus vive et devient assez friable pour être pulvérisé. La matière sèche renferme du chloral; elle fournit du chloroforme par les alcalis. Le dosage du chlore, opéré sur un échantillon séché à + 100 degrés, a donné 8.30-8.38 pour 100 de chlore, ce qui correspond à 11.50 pour 100 de chloral.

L'albumine se combine aussi au chloral; c'est à cette matière que je me suis adressé, dans l'espoir d'obtenir un composé défini, mais je n'ai pu encore bien déterminer les conditions précises pour obtenir un composé de cette nature; je me bornerai à dire que cette combinaison se dissout dans un excès d'albumine, ainsi que dans un excès de solution de chloral, à la manière du composé d'albumine et de bichlorure de mercure. Une seule fois j'ai pu obtenir un produit qui, séché d'abord pendant huit jours à 40 ou 45 degrés, puis pulvérisé et desséché à 100 degrés, a fourni à l'analyse 12.56 pour 100 de chlore, ce qui représente 17.23 pour 100 de chloral. Cette quantité de chloral fait présumer qu'il s'agit ici d'un composé défini. En effet, si l'on admet la formule de l'albumine donnée par Lieberkühn $C^{144}H^{114}Az^{18}O^{22}S$, on a :

$$C^{144}H^{114}Az^{18}O^{22}S + 2(C^4HCl^3O^2, H^2O^2) - 2HO,$$

qui donne 12.65 de chlore correspondant à 17.36 pour 100 de chloral.

On admet généralement aujourd'hui que les matières albuminoïdes sont des amides; or, les aldéhydes étant susceptibles de se combiner avec ces corps, il n'est pas déraisonnable de penser que le chloral, qui n'est que de l'aldéhyde trichlorée, puisse former avec eux des composés analogues.

Quoique mes expériences sur ce sujet ne soient pas encore terminées, j'ai cru devoir communiquer les premiers résultats, car ils peuvent, comme je l'ai dit plus haut, jeter un nouveau jour sur l'action physiologique du chloral. En effet, si l'action du chloral est bien due au chloroforme qu'il fournit au sein de l'économie, il est bien certain cependant que cette action diffère de celle du chloroforme par une durée beaucoup plus longue.

La combinaison du chloral avec les matières albuminoïdes fait pressentir cette plus longue durée d'action. Voici comment elle peut être expliquée :

(1) J'en conserve ainsi, dans deux ballons ouverts, depuis le commencement de juin 1873.

La première action de l'hydrate de chloral sur les matières albuminoïdes qu'il rencontre dans l'économie produit du chloroforme aux dépens de l'alcali de ces matières albuminoïdes; en même temps ces matières, appauvries ou privées d'alcali, contractent une combinaison avec le chloral non détruit, et cette combinaison forme en quelque sorte un réservoir de chloroforme, qui ne le cède que successivement, à mesure que la circulation vient détruire la combinaison formée. Elle explique bien pourquoi on ne rencontre qu'une très-petite quantité de chloroforme dans le sang des animaux soumis à l'action du chloral; elle vient enfin justifier l'emploi du chloral dans le pansement des plaies, comme modificateur puissant des tissus.

J'ajouterai, en terminant, que le chloral peut être avantageusement employé pour la conservation des matières animales les plus altérables. Je conserve, depuis plus d'un mois, un cervelet placé dans une solution à $^1/_{10}$ d'hydrate de chloral; il n'a pas éprouvé la moindre altération, il a pris seulement un peu plus de fermeté, sans toutefois devenir dur. Un cobaye, injecté dans les plus mauvaises conditions, trois jours après la mort, est conservé depuis deux mois à la température de 15 à 20 degrés, sans présenter le moindre signe d'altération putride; il se dessèche, devient dur, et tout fait présumer que sa conservation sera des plus longues. En additionnant la solution de chloral avec de la glycérine, on peut obtenir des produits imputrescibles conservant une certaine mollesse, ce qui pourra permettre de conserver, dans des conditions favorables, nombre de préparations anatomiques. »

— Sur un papier réactif de l'urée; par M. Musculus.—« La rapide transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque est due, comme on sait, à l'action d'un ferment particulier qui prend naissance dans l'urine en putréfaction. D'après M. Pasteur et van Tieghem, ce ferment serait constitué par une torulacée, que l'on trouve surtout au fond du vase à l'état de petits globules sphériques, de $0^{mm}.0015$ de diamètre, sans granulations ni paroi reconnaissables, et qui paraissent s'accroître par bourgeonnement.

J'ai essayé de recueillir ces globules et de les sécher à une douce chaleur, dans l'espoir de les conserver dans cet état et de les faire revivre en les remettant au contact de l'eau. L'expérience a parfaitement réussi.

De l'urine, arrivée en pleine fermentation alcaline, est jetée sur un filtre. Le liquide passe d'abord rapidement, mais bientôt les globules de ferment entrent dans les pores du papier et les obstruent. La filtration se ralentit notablement, sans cependant cesser tout à fait. On lave le filtre à l'eau distillée, jusqu'à disparition complète de réaction alcaline; puis on le sèche à une température de 35 à 40 degrés.

Le papier ainsi obtenu constitue un réactif très-sensible de l'urée. Il suffit, en effet, de le tremper dans une solution même très-étendue de ce corps pour que, au bout de dix à quinze minutes, la liqueur se charge de carbonate d'ammoniaque, dont la présence est facile à constater.

La manière la plus commode de se servir de ce papier consiste à le colorer avec du curcuma. On le sèche de nouveau et on le conserve dans un flacon bouché à l'abri de l'humidité. Si l'on en trempe un morceau dans une solution d'urée au millième ou au dix-millième, on voit apparaître, après quelques minutes, des taches brunes qui s'étendent de plus en plus et finissent par produire une coloration d'un brun foncé, tranchant nettement sur la couleur jaune clair d'un papier au curcuma ordinaire, que l'on aura placé dans la même solution.

Le meilleur papier est celui que l'on obtient en filtrant le dépôt blanc de l'urine. Après dessiccation, on enlève facilement la majeure partie des sels insolubles qui se trouvent sur le filtre. Leur présence, du reste, ne gêne pas l'opération. »

En bonne conscience, nous ne croyons pas au succès du papier Musculus. — C'est trop tiré par les cheveux. *Faut des globules, pas trop n'en faut.*

Puisque nous venons de parler d'un nouveau papier réactif, rappelons que nous avons indiqué dans notre numéro de décembre, page 1106, que M. E. Schaal s'était servi de l'alizarine pour reconnaître des quantités infinitésimales d'alcali et qu'il avait utilisé cette propriété pour faire un papier réactif très-sensible. Or, nous avons sous les yeux une brochure, en date de 1853, de MM. Jean Gerber et Edmond Dolfus, où cette propriété est signalée. Page 14 et 15, on lit : « La dissolution d'*azale* (nom donnée à l'alizarine par ces chimistes), au troi-

sième état d'oxygénation dans l'eau distillée, nous a révélé un excellent réactif pour reconnaître la présence d'une infiniment petite quantité d'acide ou d'alcali; les premiers la font virer au jaune, et les seconds lui donnent une belle nuance pensée. Nous avons ainsi pu nous apercevoir de traces d'acide inappréciables aux teintures de tournesol et de dahlia. »

— Étude sur la formation de la gomme dans les arbres fruitiers; par M. Ed. Prillieux.

— Recherches sur les glandes du *Rosa rubiginosa* et sur leur contenu; par M. R. Guérin.

— M. Guérin-Méneville rappelle que, le premier, il a affirmé que le Phylloxera n'est pas la cause de la maladie de la vigne, mais l'une des conséquences de cette maladie. Nous avons entendu M. Thenard dire la même chose à l'Académie bien avant M. Guérin-Méneville. Le meilleur insecticide contre la vigne, c'est l'emploi des meilleurs procédés de culture, des amendements, d'engrais appropriés, etc.

— M. Broca prie l'Académie de le comprendre parmi les candidats à la place laissée vacante par la mort de Nélaton.

— Propriétés géométriques des fractions rationnelles; par M. F. Lucas.

— Théorie des nombres. — Théorèmes d'analyse indéterminée. Note de M. P. Pepin, présentée par M. Hermite.

— De l'action de systèmes ternaires définis, formés de mannite, de borax et d'eau, sur la lumière polarisée. Du pouvoir rotatoire de la mannite. Note de M. L. Vignon, présentée par M. Pasteur.

— Sur la production artificielle de cristaux d'oxalate de chaux semblables à ceux qui se forment dans les plantes. Note de M. Vesque.

— Étude sur les orages de l'année 1869. Note de M. Fron, présentée par M. Le Verrier.

— Nouveau comité secret à quatre heures trois quarts.

Séance du 19 janvier. — Sur la théorie des chocs; par M. H. Résal.

— Sur les températures observées au Jardin des Plantes avec des thermomètres électriques, depuis le sol jusqu'à 36 mètres de profondeur, pendant l'année météorologique de 1873; par MM. Becquerel et Edm. Becquerel. — Voici les conclusions qui se détachent des nombreuses observations faites depuis plusieurs années : « On voit, par les observations faites en 1873, comme pendant les années précédentes, que sous le sol gazonné la température, jusqu'à quelques décimètres au-dessous de la surface, est plus élevée à six heures du matin qu'à trois heures du soir sous le sol dénudé, et qu'à trois heures le contraire a lieu, tandis que la température moyenne annuelle est à peu près la même sous les deux sols.

Cet état de choses est d'une certaine importance pour la physiologie végétale et les cultures. On conçoit, en effet, qu'il n'est pas indifférent de placer les végétaux dont les racines craignent la gelée dans un sol gazonné ou dénudé; d'un autre côté, quand il s'agit de conserver des racines ou des tubercules qui craignent la gelée, il vaut mieux alors recouvrir de gazon la terre qui a été remuée que de la laisser dénudée. L'application peut en être faite, par exemple, au procédé employé dans les environs de Paris pour préserver les figuiers de la gelée et dont on enterre les pieds avant l'hiver dans des tranchées recouvertes de terre.

Quant aux températures observées jusqu'à 36 mètres au-dessous du sol, elles sont importantes à conserver pour connaître si, dans la suite des temps, elles n'ont pas éprouvé de changement par diverses causes physiques; mais, comme il n'y a rien à mentionner qui ne se trouve dans les précédents Mémoires, nous nous sommes abstenus d'en parler. »

— Formation thermique des oxydes de l'azote, dans l'état gazeux, depuis leurs éléments; par M. Berthelot. — « La formation progressive des oxydes de l'azote suit une marche singulière : elle absorbe d'abord une quantité de chaleur croissante pour les deux premiers termes, puis elle dégage de plus en plus de chaleur pour les trois derniers, tous ces corps étant pris, d'ailleurs, sous la forme gazeuse, la seule qui soit réellement comparable. Le composé le plus stable, je veux dire, l'acide hypoazotique, ne répond ni au maximum ni au maximum de la chaleur absorbée. Enfin, il n'existe aucune relation numérique simple entre les qualités de chaleur mises en jeu.

La formation de tous les oxydes de l'azote, depuis leurs éléments gazeux, *absorbe* de la chaleur; leur décomposition doit donc en dégager. Cependant, en fait, aucun d'eux n'est explo-

sif; mais le bioxyde d'azote, formé avec la plus grande absorption de chaleur, se décompose en ses éléments avec facilité, comme je l'ai établi récemment.

Aussi s'explique-t-on pourquoi la formation des oxydes de l'azote n'a jamais lieu directement; mais qu'elle exige le concours d'une énergie étrangère, celle de l'électricité ou d'une action chimique simultanée.

On s'explique encore par là la grande énergie des mélanges et des combinaisons détonantes, formés par les combinaisons oxygénées de l'azote. La force de la poudre et des matières explosibles dépend à la fois du volume des gaz produits par la combustion et de leur température, c'est-à-dire de la chaleur dégagée.

Les applications des matières explosives, aussi bien que toutes celles de l'industrie humaine, ont besoin d'être dirigées par des notions théoriques. Il convient de s'élever au-dessus de l'empirisme si l'on veut obtenir les résultats les plus favorables. C'est ainsi que la poudre de mine, si longtemps en possession exclusive des applications, tend à être aujourd'hui remplacée par la dynamite dans la plupart de ses usages. Or, cette substitution est encouragée et réglée par la théorie. En effet, celle-ci nous apprend que la poudre de mine, aussi bien que la poudre de guerre, est loin d'utiliser de la façon la plus convenable l'énergie comburante de l'acide azotique. Dans la combustion de la poudre, les produits formés ne sont ni les plus oxydés, ni ceux qui dégageraient le plus de chaleur par une proportion convenable des divers ingrédients, attendu que le maximum de chaleur que pourrait développer un poids connu de salpêtre agissant sur le soufre et le charbon ne répond point au volume maximum des gaz dégagés. Entre ces deux données du problème, l'empirisme a conduit à adopter une sorte de compromis, qui est notre poudre traditionnelle. Mais il serait bien préférable de disposer d'une matière telle que le maximum des deux effets s'y rencontrât pour les mêmes proportions.

Ce n'est pas tout. La formation de l'azotate de potasse lui-même répond à des affinités très-puissantes et donne lieu à un dégagement de chaleur plus considérable et, par conséquent, à une déperdition d'énergie plus grande qu'aucune des autres combinaisons dérivées de l'acide azotique. La théorie indique donc que le salpêtre est un agent de combustion peu favorable; elle explique par là la supériorité des composés organiques des dérivés de l'acide nitrique, et spécialement des éthers azotiques, tels que la nitroglycérine, dans la formation desquels mes expériences ont montré un dégagement de chaleur bien moindre, c'est-à-dire une conservation d'énergie plus considérable. L'énergie introduite dans un composé explosif, formé par un même poids d'acide azotique, est double dans la nitroglycérine que dans la poudre de guerre. Aussi s'explique-t-on aisément l'abandon de la poudre de mine. Peut-être en sera-t-il prochainement de même de la poudre de guerre, si la pratique, guidée par les théories nouvelles, réussit à découvrir des composés nitrogénés plus actifs que la poudre, sans cesser de satisfaire aux conditions multiples que réclame son emploi dans les armes. »

On voit l'importance des travaux de notre laborieux et si fécond chimiste, et l'on sera sans doute étonné que, devant la concurrence que nous fait l'étranger et des sommes importantes que tous les États consacrent aujourd'hui à la science, seule, la France prive nos laboratoires de recherches des ressources qui leur sont si nécessaires. Or, le fait n'est que trop vrai et c'est M. Berthelot lui-même qui se plaint de la pénurie des budgets consacrés à ses propres recherches.

Nous avions laissé deviner, au commencement de cette année, par l'envoi d'un numéro de notre journal au laboratoire des recherches du Collége de France, que nous désirions un abonnement à notre recueil. Voici ce que M. Berthelot nous a répondu, à ce sujet, le 14 janvier dernier :

« Mon cher Docteur,

« Je suis, comme vous le savez, abonné depuis longtemps à votre utile (1) publication et

(1) Le mot *utile*, que nous soulignons, paraît accepté du public, puisque sans patronage d'aucune sorte et n'ayant pas, comme le *Bulletin de la Société chimique* et celui de la *Société d'encouragement*, des diplômes à distribuer à nos abonnés, nous arrivons sans le secours des réclames et des annonces, que nous

« j'ai soin d'en faire part aux élèves de mon laboratoire, préférant prendre à ma charge les « frais de l'abonnement, plutôt que de les faire peser sur un budget déjà très-chargé et plus « limité qu'il ne conviendrait pour la science.

« Agréez, etc. »

Ajoutons qu'il en est de même pour les autres laboratoires des hautes études. Les fonds manquent partout, il n'y a de bibliothèques nulle part et, dans quelques laboratoires, les élèves se cotisent pour garnir les salles de recherches de quelques livres indispensables.

Il est vrai que nous avons sept cent cinquante députés grassement payés pour faire ce que nous savons tous et que, sur ce nombre, un bon quart manque chaque jour à l'appel. — Nous avons également un superbe Président, très-amateur de la chasse. — Mais continuons la séance et annonçons que :

— M. Huggins a été nommé membre correspondant, pour la section d'astronomie, en remplacement de feu M. Petit. Sur 42 votants, il a obtenu 38 suffrages, et que, dans l'élection d'un second correspondant, également dans la section d'astronomie, M. Newcomb a obtenu, sur 49 votants, 46 suffrages.

— Organogénie comparée de l'androcée, considérée dans ses rapports avec les affinités naturelles; par M. A Chatin.

— Propriétés géométriques des fractions rationnelles; par M. F. Lucas.

— Détermination, à l'aide du principe de correspondance, du nombre des solutions d'un système de n équations algébriques à n inconnues; par M. Fouret.

— Mouvement vibratoire d'un fil élastique lié à un diapason. Note de M. E. Gripon, présentée par M. Jamin.

— Mesure du moment magnétique de très-petites aiguilles aimantées. Note de M. E. Bouty, présentée par M. Jamin.

— Sur la découverte d'un gisement de bismuth en France; par M. Ad. Carnot. — « Le bismuth est l'un des métaux les plus rares parmi ceux que nous utilisons. Ses minerais n'ont été rencontrés que dans un petit nombre de localités à l'étranger; on n'avait pas jusqu'à présent signalé leur existence sur le sol français. La Saxe a eu pendant longtemps le monopole à peu près exclusif de leur exploitation. Aussi le prix du métal a-t-il été, à diverses époques, soumis à des fluctuations énormes; après avoir valu 11 francs, il s'éleva, en 1869, jusqu'à 55 francs le kilogramme; il fut, pendant la guerre de 1870, presque inabordable, même pour les usages médicaux. Le retour de semblables crises est sans doute moins à redouter aujourd'hui, grâce à la mise en exploitation de mines de bismuth dans l'Amérique du Sud (Bolivie); mais le danger serait bien plus sûrement écarté, si notre pays lui-même venait à prendre sa part dans la production du métal. C'est avec l'espérance d'un résultat si désirable que je viens annoncer à l'Académie la découverte d'un gisement de bismuth dans le centre de la France.

Il ne me semble pas utile de faire connaître ici les circonstances de cette découverte, ni la part qu'il m'a été donné d'y prendre avec M. Veny, conducteur des ponts et chaussées dans la Corrèze. Je me bornerai à dire que des travaux de recherches entrepris en 1867 sur un affleurement quartzeux, où l'on ne trouvait au début que du wolfram, du mispickel et quelques minéraux arséniatés et phosphatés, aboutirent, au bout de deux ans, à la découverte de minerais de bismuth. M. Valenciennes, directeur de l'usine de la Pharmacie centrale à Saint-Denis, eut le premier occasion de recevoir quelques échantillons de ces minerais et d'y constater la présence du métal. Depuis ce temps, les recherches ont eu à subir diverses interruptions; mais elles ont toujours été reprises avec persévérance et non sans quelque succès.

Le gîte est situé près de Meymac (Corrèze), au sud et sur l'une des ramifications de la chaîne

---

refusons tous les jours au lieu de courir après, à payer plus de 15,000 francs, chaque année, pour la publication du *Moniteur scientifique*. Ajoutons que notre journal n'a que des abonnements à l'année, qu'il ne se vend pas au numéro, qu'il n'a des dépôts nulle part, qu'il n'est pas illustré d'une foule d'images, et qu'il ne s'adresse enfin qu'aux savants et aux industriels.

On peut donc réussir, en France, sans être abbé et faire la cour à personne, sans protéger le charlatanisme, sans faire des articles de complaisance ou à prix d'argent, quand on est utile. Dr Q.

granitique qui sépare les bassins de la Vienne et de la Creuse de celui de la Dordogne et de ses affluents. Le sol de la montagne où ont été commencés les travaux est formé d'un granite porphyroïde, à mica noir et à grands cristaux de feldspath, renfermant des nids de tourmaline radiée, granite peu solide et profondément raviné par les eaux. Le filon quartzeux qui renferme les minerais apparaît au travers d'une roche granitoïde à grain fin, à mica blanc, devenant par place verdâtre et onctueux au toucher.

De nombreuses espèces minérales ont été rencontrées dans les affleurements de ce filon; quelques-unes d'entre elles diffèrent sensiblement, par leurs caractères extérieurs et par leur composition chimique, des espèces précédemment connues et mériteront, à ce titre, une description spéciale; sans m'y arrêter en ce moment, j'indiquerai au moins la nature de ces minéraux, dont l'association me paraît intéressante.

Le *wolfram* s'est présenté en masses importantes dans les parties supérieures du filon; il a peu à peu fait place à du *tungstate de chaux* et à de l'*acide tungstique hydraté*, provenant de la décomposition de celui-ci. Le *bismuth* a été trouvé sous différents états chimiques, notamment sous celui de métal *natif*, de *bismuth sulfuré* et de *bismuth oxydé* ou *hydrocarbonaté*. Ces minerais sont accompagnés de *mispickel* en abondance et aussi de *pyrite martiale* et d'*oxyde de fer hydraté*. J'ai enfin recueilli, avec les espèces précédentes, quelques minéraux du *plomb*: le *carbonate*, le *sulfate*, le *chlorophosphate* et le *molybdate*. »

L'auteur indique ensuite le procédé suivi. — La note de M. Valenciennes, que nous publions plus loin, y suppléera avec avantage.

— Mode de production du phosphore noir; par M. Ritter. — La couleur de la variété de phosphore dite *noire* n'est due qu'à la présence de métaux ou de métalloïdes étrangers; c'est l'*arsenic* qui, dans le phosphore du commerce, détermine l'apparition du phénomène par suite d'une séparation d'un phosphure d'arsenic; il n'existe pas de modification allotropique. On peut communiquer au phosphore pur la propriété de devenir noir par la trempe, en le fondant sous une solution d'acide arsénieux, d'acide arsénique, d'acide phosphatique arsenical et en le laissant séjourner de douze à quarante-huit heures; l'addition d'acide chlorhydrique semble hâter l'opération.

Le phosphore qui a ainsi macéré devient presque toujours noir au premier essai; souvent, au contraire, il reste jaune, et ne devient noir que lorsqu'on le chauffe et le trempe à diverses reprises.

La production du phosphore noir n'est pas due à une modification allotropique, mais à du phosphure d'arsenic, qui se sépare lorsqu'on le trempe, par un phénomène de liquation; c'est un fait que l'on peut rapprocher de ceux auxquels Tyndall a donné naissance en projetant un corps très-divisé dans un liquide qui va se solidifier.

S'il en est ainsi, d'autres substances que l'arsenic doivent produire le même phénomène. J'ai obtenu en effet du phosphore noir en trempant du phosphore non arsenical qui avait séjourné dans une solution cuivreuse; la production du phosphore noir par l'addition du mercure (procédé de M. Blondlot) peut s'interpréter, je crois, de la même manière.

— Sur l'existence de deux modifications isomériques du sulfate de soude anhydre; par M. L.-C. Coppet. — Le sulfate de soude anhydre, que l'on peut obtenir en desséchant le sel Glauber $Na^2SO^4, 10H^2O$ à la température ordinaire, n'est pas identique, sous tous les rapports, avec le sulfate de soude anhydre préparé en chauffant le sel Glauber à une température supérieure à 33° centigrades. La première de ces modifications, que j'appellerai la modification α, se distingue notamment de la seconde en ce qu'elle provoque *toujours* par son contact la formation immédiate de cristaux de sel Glauber dans la solution sursaturée de ce sel; l'autre, la modification β, non-seulement n'a pas cette propriété, mais, en la dissolvant dans l'eau froide, on peut obtenir, sans chauffer, la solution dite sursaturée. La modification α, chauffée un peu au-dessus de 33 degrés, se transforme en la modification β.

Une certaine quantité de sel de la modification α a été chauffée pendant deux heures entre 32 degrés et 32°.5, et employée ensuite à un grand nombre d'essais. Toujours, à l'instant même de son contact avec la solution sursaturée, il a provoqué la cristallisation de l'hydrate $Na^2SO^4, 10H^2O$. Trois portions de ce même sel ont été chauffées ensuite successivement à 33 degrés, à 33°.5 et à 34°.5. Le sel chauffé à 34°.5 avait complétement perdu le pouvoir de

faire cristalliser l'hydrate $Na^2 SO^4, 10 H^2 O$; mais, dans les solutions suffisamment concentrées, il a provoqué la cristallisation de l'hydrate $Na^2 SO^4, 7 H^2 O$. Quant aux portions chauffées à 33 degrés, et à 33°.5, elles se sont comportées d'une manière assez singulière : elles n'ont pas provoqué la cristallisation de $Na^2 SO^4, 10 H^2 O$ au moment même du contact; mais au bout de cinq à vingt secondes, lorsque le sel était au sein de la solution ou tombé au fond du vase, la cristallisation a commencé, généralement en plusieurs endroits simultanément.

Ces résultats et d'autres semblables indiquent que c'est entre 33 et 34 degrés que la modification α se transforme en β. Je ne sais si celle-ci peut se maintenir ifidéfiniment à la température ordinaire, ou si elle redevient à la longue modification α. En tout cas, elle se conserve plusieurs jours.

On sait que c'est à 33 degrés que le sel Glauber commence à se liquéfier dans son eau de cristallisation; c'est aussi la température de son maximum de solubilité. Enfin, d'après des expériences déjà anciennes de Arrot, le sulfate de soude peut former certains sels doubles avec les sulfates magnésiens, lorque leurs solutions mélangées cristallisent au-dessus de 36.5; ces sels doubles ne se forment pas si la température est plus basse.

— Sur la solubilité de l'acide succinique dans l'eau; par M. E. Bourgoin. — La détermination de la solubilité de l'acide succinique, depuis zéro jusqu'à 50 degrés, a été faite en chauffant l'acide avec de l'eau distillée; on laissait ensuite la température revenir lentement au point où l'analyse acidimétrique devait être effectuée. Le mélange était alors vivement agité en présence d'un excès d'acide, de manière à éviter toute sursaturation.

100 parties d'eau contiennent les proportions suivantes d'acide succinique :

A 0°.0.....	2.88	A 27°.0.....	8.44
8°.5.....	4.22	35°.5.....	12.29
14°.5.....	5.14	40°.5.....	15.37
17°.0.....	5.74	48°.0.....	20.28

Au-dessus de 50 degrés, la détermination de la solubilité par le procédé acidimétrique ne se fait plus facilement.

Par la méthode ordinaire, qui est moins exacte, méthode qui consiste à évaporer l'eau et à peser le résidu sec, j'ai obtenu les chiffres suivants :

A 78 degrés.....	60.775
A l'ébullition.....	120.186

A partir de 50 degrés, la solubilité croît donc très-rapidement avec la température, de telle sorte qu'à l'ébullition l'acide succinique exige moins que son propre poids d'eau pour se dissoudre, et non pas 2 parties d'eau, comme l'indique Lecanu.

— Sur une nouvelle cause de gangrène spontanée, avec oblitérations des artères capillaires; par M. L. Tripier.

— Sur le développement pathologique de l'œil chez le cyprin, dit *poisson-télescope;* par M. Camuset.

— M. Chasles présente les publications de ses amis.

— A quatre heures et demie, l'Académie se forme en comité secret. A la suite de ce comité, la section d'anatomie et de zoologie, par l'organe de M. de Quatrefages (le doyen, M. H. Milne-Edwards ayant désiré s'abstenir), présente la liste suivante de candidats à la place laissée vacante, dans son sein, par le décès de M. Coste :

En première ligne.....	M. P. Gervais.
En deuxième ligne.....	M. Alph. Milne-Edwards.
En troisième ligne.....	M. C. Dareste.
En quatrième ligne.....	M. Baudelot.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu dans la prochaine séance. — Cette élection a eu lieu et voici le résultat du scrutin :

M. Paul Gervais, sur 58 votants, a obtenu 33 suffrages et est élu; M. A. Milne-Edwards, 24; M. Dareste, 1.

La séance est levée à six heures et demie.

Les urines ammoniacales à l'Académie de médecine.

M. Pasteur. — Je n'ai que quelques mots à dire. Il y a quelques semaines MM. Gosselin et Robin présentèrent à l'Académie des sciences un travail sur les urines ammoniacales. A la suite de cette présentation je fis quelques observations sur l'utilité qu'il y aurait à rechercher si, dans les cas où l'urine devient ammoniacale, cette transformation de l'urée ne tiendrait pas à la présence d'un ferment introduit dans la vessie par des sondes mal nettoyées ou par d'autres circonstances que j'ai indiquées. J'ai signalé autrefois et figuré parmi les dépôts de l'urine une torulacée comme étant le vrai ferment organisé ammoniacal de l'urine; ce n'était qu'une indication. L'étude de ce ferment a été faite d'une manière très-remarquable et complète par M. Van Tieghem, maître de conférences à l'École normale supérieure.

Depuis la présentation de M. Gosselin, j'ai prié un des préparateurs de mon laboratoire, M. Gayon, de se procurer de l'urine ammoniacale. Un interne de la Charité a eu l'obligeance de nous en donner, et l'examen microscopique de l'urine, quelques jours après un sondage, nous a permis de constater dans cette urine la présence de nombreux organismes, entre autres la torulacée précitée et des bactéridies mobiles qui sont probablement une des sortes de vibrions de la putréfaction, vivant sans gaz oxygène libre.

Malheureusement l'observation est incomplète en ce sens qu'on n'avait pas examiné l'urine avant d'introduire la sonde. Voici comment il faudrait procéder : étant donné un malade atteint d'une maladie de vessie, il faut examiner le liquide au microscope avant et quelques jours après le cathétérisme.

Tel est le fait sur lequel je désirais attirer l'attention de l'Académie, et qu'il serait important de vérifier. J'ajouterai même que je serais très-reconnaissant à M. Gosselin s'il voulait diriger ses recherches dans ce sens, et voir ce qu'il y a de vrai dans une assertion qui n'est plus une simple présomption puisqu'il y a déja un fait en sa faveur.

M. Gosselin. — Je ne demande pas mieux que d'entrer dans cette voie, mais j'avoue que jusqu'ici nous avions cherché tout autre chose. Mon interne, M. Robin et moi, frappés des accidents qui surviennent parfois dans les cas d'urine ammoniacale, nous nous étions demandé si cette altération de l'urine n'était pas un danger pour les malades ayant des opérations à subir, et quels seraient les moyens d'y remédier.

Quant au fond de la question posée par M. Pasteur, il doit certainement y avoir deux modes de fermentation de l'urine, car il y a des cas où les malades ont une urine ammoniacale sans avoir été sondés, et le cathétérisme n'est nullement nécessaire pour la production du carbonate d'ammoniaque comme le prouvent deux des observations que j'ai publiées.

M. Pasteur. — Il est de toute évidence que l'urine peut devenir ammoniacale spontanément et sans cathétérisme. Eh bien, même dans ce cas je me demande si le carbonate d'ammoniaque n'est pas un résultat de la fermentation et si les germes du ferment n'ont pas pénétré de l'extérieur dans l'intérieur de la vessie par le canal de l'urèthre, dont le diamètre, comparativement à ces êtres infiniment petits, est large comme le tunnel de la Tamise. On demandera peut-être pourquoi les accidents ne surviennent pas plus souvent. C'est peut-être parce que l'urine est ordinairement acide et que cette acidité nuit au développement des germes de la fermentation. Dans les cas pathologiques où l'urine devient neutre ou alcaline, ces germes se développeraient avec la plus grande facilité.

M. Ricord. — Nous avons tous rencontré beaucoup plus de malades présentant des urines ammoniacales sans avoir été sondés que des cas d'altération d'urine après un cathétérisme. Que la sonde fasse quelque chose, c'est possible, mais je me demande comment on pourra distinguer si l'alcalinité est due à la sonde ou à autre chose.

M. Bouillaud. — La question de la fermentation en général est extrêmement grave, car

elle se rattache à la question de la génération dite spontanée. Ici en particulier, à l'Académie, elle a pris d'immenses proportions, elle est devenue, si je puis m'exprimer ainsi, grosse comme le monde, depuis que par ses recherches M. Davaine nous a fait pénétrer dans les abîmes sans fond des infiniments petits.

Aujourd'hui la question porte sur la fermentation putride, avec laquelle nous sommes, nous médecins et chirurgiens, journellement en contact.

Les cliniciens savent que l'altération de l'urine tient ordinairement à la décomposition de l'urée. Ils savent aussi que l'urine acide normale devient souvent alcaline, et qu'elle doit cette alcalinité au carbonate d'ammoniaque.

Jusqu'à présent, comme l'a dit M. Gosselin, on s'est plutôt occupé de déterminer les conditions qui favorisent cette décomposition de l'urine que de faire des théories. On a constaté qu'elle se rencontrait surtout dans certaines maladies des reins ou de la vessie. Mais elle n'existe pas seulement dans les cas de lésions vésicales ou rénales, comme je l'ai démontré dans une lettre que j'adressai il y a deux ou trois jours à la *Gazette des hopitaux*. Dans une séance récente de l'Institut, après avoir parlé des lésions locales qui déterminent l'alcalinité des urines, j'aurais voulu signaler ces cas de maladies générales, graves, comme la fièvre typhoïde, où les urines devenaient aussi alcalines. C'est là un fait fort intéressant, peu ou point étudié et que je signale à l'attention de l'Académie.

Les urines peuvent donc devenir alcalines dans deux circonstances : sous l'influence d'une lésion locale ou d'un état général.

Je n'ai pas naturellement l'intention de trancher la question théorique; je erai remarquer toutefois que, tout à l'heure, on a paru croire que M. Pasteur attribuait tout spécialement à l'introduction de la sonde l'alcalinité que présentait l'urine dans certains cas. C'est une exagération. M. Pasteur l'a donnée comme exceptionnelle, car il sait parfaitement, comme tout le monde, qu'on trouve souvent des urines alcalines sans qu'il y ait eu préalablement un cathétérisme.

En résumé, c'est un fait acquis aujourd'hui : l'urine peut devenir alcaline sous l'influence d'une lésion locale ou d'une affection générale sans l'introduction d'une sonde. M. Pasteur a indiqué en outre dans quels cas les ferments pouvaient s'introduire dans la vessie; il a ajouté que, pour lui, s'il avait l'honneur d'être chirurgien, il ne sonderait jamais un malade sans avoir préalablement passé sa sonde par la flamme. C'est un fait très-grave que semblent justifier les accidents et la mort qui surviennent quelquefois à la suite du cathétérisme chez des individus qui ne présentent aucune lésion des reins ou de la vessie. Je me suis demandé si dans ces cas la mort ne pouvait pas être mise sur le compte de ces ferments, plus actifs qu'on ne croit, et s'il n'a pas suffi de quelques parcelles infinitésimales de je ne sais quel poison pour déterminer ces accidents effroyables.

Je n'insiste pas et me contente de signaler ces faits sans en chercher plus longtemps l'explication.

Un mot encore pour terminer. On se sert souvent en discutant d'une expression impropre qui peut induire en erreur. Ainsi on dit que les ferments se développent dans l'urine en putréfaction, ce qui ferait supposer que c'est la putréfaction qui engendre les ferments. Or tout le monde sait que c'est justement l'inverse.

M. Pasteur. — Je ferai remarquer à propos des altérations de l'urine que ce liquide ne devient jamais alcalin tant qu'il est en contact avec l'air pur, l'air débarrassé des poussières qu'il tient en suspension. La coloration seule devient un peu plus vive par l'action de l'oxygène de l'air, mais c'est là un fait purement chimique. J'ai pu conserver à des températures de 25 à 30 degrés pendant des mois et des années, sans aucune altération, des urines exposées dans un air très-pur. Ce que je dis de l'urine est vrai pour tous les liquides de l'économie.

Le corps humain est complétement fermé à l'introduction des germes des fermentations excepté le tube intestinal, excepté encore dans certains cas pathologiques.

Je suis donc porté à croire, ce n'est, du reste, qu'une simple présomption de ma part, que jamais l'urine ne devient ammoniacale sans la présence de ferments venus de l'extérieur, soit directement par l'introduction d'une sonde ou d'un instrument chirurgical, soit par une plaie du tube intestinal, etc., etc.

Un mot maintenant à propos d'une expression qui ne me paraît pas avoir été bien comprise. J'ai dit qu'il fallait, avant de se servir des instruments de chirurgie, les passer par la flamme. J'ai voulu dire par là qu'on devait leur faire subir un simple flambage sans les chauffer réellement. En voici la raison : si l'on examinait une sonde au microscope, on trouverait à sa surface des sillons, des vallées où se logent des poussières que le lavage le plus minutieux ne peut enlever complétement. La flamme permet de détruire entièrement ces poussières organiques. Ainsi, dans mon laboratoire où je suis enveloppé de germes de toutes sortes, je ne me sers pas d'un instrument sans l'avoir d'abord passé par la flamme.

M. Bouley. — On semble accepter dans cette discussion comme prémisse hors de toute contestation que toutes les fois que l'urine devient ammoniacale, cette transformation est la conséquence nécessaire de la fermentation ; mais je me permettrai de demander aux membres compétents de cette Académie si c'est la fermentation seule qui peut donner lieu à cette transformation, et s'il ne se pourrait pas qu'elle se produisît sous l'influence de réactions chimiques autres que celles dont un ferment est la cause initiale.

M. Pasteur. — Je n'ai pas la prétention de donner une solution. M. Gosselin présente le travail que vous connaissez à l'Institut, je fais observer aussitôt qu'il y aurait une très-grande utilité à rechercher si, dans tous les cas ou dans des cas particuliers cette altération de l'urine ne serait pas due à la présence de ferments et voilà tout. Or, depuis que j'ai émis cette idée, un fait est venu tout récemment donner raison à mes prévisions : une urine ammoniacale provenant d'un malade de la Charité a été examinée au microscope à l'instant même de l'émission, et M. Gayon a pu constater, comme moi, la présence d'innombrables organismes microscopiques.

J'appelle de nouveau sur ce point spécial l'attention des personnes qui s'occupent des maladies des voies urinaires. M. Bouley me demande si une simple réaction chimique ne produirait pas le même résultat. C'est possible, mais j'ajouterai que, quand on s'est occupé beaucoup de la question, on a une sorte d'instinct qui nous fait admettre telle solution plutôt que telle autre. Or, mon impression actuelle est qu'il n'y a pas dans le corps humain de réaction chimique capable de donner naissance à du carbonate d'ammoniaque dans les urines ; mais, je le répète, ce n'est là qu'une impression. L'expérience seule nous éclairera définitivement sur ce point. En ce moment, il n'y a qu'une observation, et elle s'accorde avec ma manière de voir.

M. Bouley. — Ce n'est pas tout à fait répondre à ma question.

Quand j'ai présenté le travail de M. Gosselin à l'Académie des sciences, j'ai dû étudier la question dont il traitait. Or, des chirurgions nous disent que l'urine devient ammoniacale quand elle est altérée par du sang, du pus ou du mucus. Il faut, si je ne me trompe, la présence de ces liquides altérés dans l'urine pour que la décomposition de l'urée ait lieu.

Je pose donc de nouveau la question, et puisque notre savant collègue M. Dumas assiste à la séance, j'oserai lui demander de vouloir bien nous donner son avis sur cette question : les substances étrangères à l'urine, le pus, le sang et le mucus, ne peuvent-elles pas amener, sans le secours de la fermentation, un dédoublement de l'urée en carbonate d'ammoniaque?

M. Pasteur. — Pour moi, je ne le crois pas, sans toutefois pouvoir vous en donner la démonstration ; je suis porté à croire que ce dédoublement n'est pas possible sans la présence d'un ferment particulier.

M. Bussy. — M. Pasteur ne me paraît pas avoir bien saisi la question de M. Bouley. Il s'agit de savoir si en dehors, et surtout dans l'intérieur de l'économie, l'urée peut, par le simple effet des réactions chimiques ordinaires, se transformer en carbonate d'ammoniaque. Sur le premier point, le doute n'est pas possible, et l'on sait depuis longtemps que l'urée est facilement transformée en carbonate d'ammoniaque dans beaucoup de circonstances; et même sous la simple influence de l'eau à une température supérieure de quelques degrés à l'eau bouillante. Ces circonstances favorables peuvent-elles se présenter dans l'économie? je l'ignore complètement.

La question, sur ce point, reste donc pour nous tout entière.

Quant à savoir si le sang, le pus, le mucus, qui se rencontrent accidentellement dans l'urine, peuvent, par eux-mêmes et indépendammment de toute autre cause, opérer la transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque, à la manière du ferment spécial si bien étudié par M. Van Tieghem, je ne le pense pas, et je partage sur ce point l'opinion de M. Pasteur.

M. Dumas. — Je n'ajouterai, en réponse à M. Bouley, que quelques mots à ce que vient de dire M. Bussy.

L'urée peut se convertir en carbonate d'ammoniaque par la fixation d'une certaine quantité d'eau. Le dégagement de l'ammoniaque pourra donc se produire toutes les fois que cette fixation de quelques équivalents d'eau sera possible.

Ceci peut arriver dans deux circonstances : d'abord toutes les fois que l'urée se trouvera en présence d'un acide ou d'une base énergique.

On s'est demandé comment il se faisait que l'urine saine, exposée à l'air pendant quelques heures, donnait lieu à un dégagement d'ammoniaque. Ici, pas de bases ni d'acides puissants, pas de température élevée, il faut donc en chercher la cause ailleurs. M. Jacquemart a eu l'idée d'examiner le mucus déposé au fond du vase après quelques heures ou quelques jours, et il a reconnu que ce mucus altéré donnait naissance à des ferments qui transformaient l'urine en carbonate d'ammoniaque. Les expériences de M. Van Tieghem ont, en outre, démontré que le mucus, pour pouvoir opérer cette transformation, devait être mis en rapport avec les spores contenus dans l'air.

En résumé, l'urée peut se dédoubler en carbonate d'ammoniaque sous l'influence et aussi indépendamment de la fermentation.

Ces conditions de transformation existent-elles dans l'économie? C'est possible; mais, je ne serai pas sur ce point, aussi affirmatif que M. Pasteur.

J'ajouterai que toutes les fois que j'ai pu observer ce changement de l'urée en carbonate d'ammoniaque dans la vessie, il y avait coïncidence d'une altération du mucus vésical. Il me reste enfin la pensée que ce qui se passe pour le mucus dans la vessie pourrait bien se rencontrer dans le sang. Si l'on admet que le sang contient du carbonate d'ammoniaque, ce carbonate éliminé par les reins peut très-bien s'accumuler dans la vessie, indépendamment de toute action extérieure.

Ceci, du reste, n'est qu'une simple hypothèse sur laquelle je n'insiste pas, et que je vous donne pour ce qu'elle vaut.

M. Chassaignac. — Après les savantes explications que vient de nous donner M. Dumas, je n'ai pas l'intention de m'engager dans la discussion. Je me contenterai de présenter une simple réflexion. Le plus souvent les urines deviennent ammoniacales quand on laisse les sondes à demeure. Quelquefois l'extrémité de ces sondes irrite les parois de la vessie et détermine des eschares. Je me demande si la présence de ces produits gangréneux dans la vessie ne suffirait pas pour déterminer la production du carbonate d'ammoniaque.

M. Blot. — J'ai rencontré souvent des exemples d'altérations de l'urine sans introduction de sonde dans la vessie. Il arrive fréquemment qu'à la suite de l'accouchement la miction devient spontanément impossible et l'urine s'accumule dans la vessie. La première fois qu'on sonde la malade, on trouve l'urine ammoniacale. Le séjour seul de l'urine dans la vessie suffit donc pour la rendre ammoniacale ; on ne peut expliquer ce fait par la présence de microzymas, peut-être est-il dû à l'altération du mucus. En somme, voici le fait : il suffit que l'urine séjourne plus longtemps qu'à l'ordinaire dans la vessie pour qu'elle devienne ammoniacale.

M. Pasteur. — Je ne partage pas votre opinion.

M. Blot. — Ce n'est pas une opinion, c'est un fait.

M. Pasteur. — C'est un fait interprété. Vous dites qu'on ne peut invoquer ici l'action des ferments, mais, comme je l'ai déjà fait remarquer, le canal de l'urèthre, relativement à ces êtres infiniment petits, est un immense tunnel où ils peuvent circuler facilement.

M. Blot. — Il me semble qu'il y a ici une légère confusion. M. Pasteur dit que j'ai donné une explication. Je me suis contenté d'émettre le fait suivant : c'est que souvent à la suite

d'accouchement, quand on sonde pour la première fois une femme qui n'a pas uriné depuis quelques jours, on trouve l'urine ammoniacale. Voilà la chose sans phrase, ni explication.

M. Verneuil. — Il est impossible aux chirurgiens de ne pas intervenir dans la discussion telle qu'elle est engagée.

Est-il nécessaire, pour que l'urine devienne ammoniacale, qu'une voie soit ouverte par la sonde aux particules, aux poussières organiques de l'air? Je ne le crois pas; sans doute c'est une condition favorable, mais nullement indispensable. Tous les jours, à l'hôpital, nous recevons des vieillards atteints de rétention d'urine; la première fois qu'on les sonde, on retire une urine infecte, aussi ammoniacale que possible. J'affirme aussi que ces urines examinées au microscope ne sont pas normales et qu'elles contiennent toujours de nombreux leucocytes, qui peut-être jouent quelque rôle dans la production de l'alcalinité.

Le séjour seul de l'urine dans la vessie ne suffit pas davantage pour rendre l'urine ammoniacale. J'ai sondé dernièrement une jeune fille hystérique qui n'avait pas uriné depuis plusieurs jours : l'urine n'exhalait pas la moindre odeur d'ammoniaque; donc le séjour prolongé dans la vessie d'un sujet bien portant ne saurait produire un dégagement d'ammoniaque. Mais quand, à cette condition, viennent se joindre des lésions du canal de l'urèthre, de la prostate, de la vessie ou des reins, l'altération susdite a lieu, mais ce sont les lésions qui jouent le principal rôle. Il y a donc une différence importante à faire suivant que les organes sont sains ou malades.

J'affirme enfin, en terminant, à M. Pasteur, que l'urine peut devenir ammoniacale sans cathétérisme préalable.

M. Bouillaud. — Je me permettrai d'ajouter quelques mots. M. Verneuil dit que chez certaines femmes, malgré le séjour prolongé des urines dans la vessie, il n'y a pas production d'ammoniaque, et il nous cite à l'appui l'exemple d'une femme hystérique qu'on avait sondée.

On sait que dans ce cas les urines sont très-claires et ne doivent contenir que de très-minimes proportions d'urée. Je crois que l'état général de la malade suffit pour expliquer l'absence d'altération des urines.

Dans les cas au contraire où les sujets sont sous l'influence d'une affection *septique* très grave, comme la fièvre typhoïde, il y a là des conditions qui, ajoutées à la stagnation de l'urine dans la vessie, constituent une sorte de putréfaction commençante et facilitent la transformation rapide de l'urée en carbonate d'ammoniaque.

M. Blot. — Ce que vient de dire M. Bouillaud explique l'apparente contradiction qui existe entre M. Verneuil et moi. Les exemples que nous avons pris ne sont pas les mêmes : j'ai parlé de femmes en couches, et M. Verneuil de femmes hystériques. La différence de ces deux états est-elle cause des différences que présentent les urines? Je ne sais, mais ce que je puis affirmer, c'est que j'ai vu souvent, chez les femmes en couches, les urines devenir alcalines rien que par le séjour prolongé de ce liquide dans la vessie.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR L'ACTION DE L'ÉLECTRICITÉ SUR LES GAZ.

Par B.-C. Brodie, F. R. S.

(Traduit de l'anglais pour le *Moniteur scientifique*, par M. Auguste Guiot et revu par l'auteur.)

Suite et fin. — Voir *Moniteur scientifique*, année 1874, livraison 385, p. 7-24.

Section III.

Suivant ce qui est affirmé par Andrews et Tait, d'après leurs observations, l'action de l'ozone sur une solution acide d'iodure de potassium, relativement à la quantité d'oxydation effectuée, est identique avec son action sur une solution neutre du même iodure. « Dans quelques-unes des expériences, disent-ils, la solution d'iodure de potassium était légère-

ment acidulée, dans d'autres elle était neutre »; mais « les résultats étaient les mêmes pour l'état acide et pour l'état neutre (1) ». Ces chimistes ne font pas connaître la méthode comparative qui les conduisit à cette identité de résultats; mais leur assertion doit probablement s'expliquer par cette circonstance qu'ils opéraient sur des solutions très-diluées d'acide hydriodique, un cas dans lequel la différence entre les deux oxydations, bien qu'elle soit loin d'être imperceptible, a pu néanmoins échapper à leur méthode d'estimation. Bien que j'ai fait plusieurs expériences comparatives, je n'ai jamais trouvé les deux oxydations identiques. D'un autre côté, Meissner, qui découvrit la différence essentielle des deux oxydations, est tombé dans une erreur d'un autre ordre, en inférant que l'oxydation effectuée dans l'iodure neutre de potassium est une mesure tout à fait incorrecte de la quantité d'ozone contenu dans le gaz électrisé (2). J'examinerai ultérieurement son expérience.

Parmi mes premières expériences sur les réactions quantitatives de l'ozone, celles que je vais rapporter furent entreprises avant la construction de l'appareil pour des mesures exactes décrit précédemment, ce qui explique certaines imperfections dont elles sont affectées.

Le volume du gaz avant les expériences était mesuré dans une pipette à gaz, dans laquelle il passait en sortant d'un récipient à acide sulfurique, substantiellement de même construction que celui qui a été décrit. La capacité réelle de la pipette était de 265cc.44, et le volume de gaz qu'elle contenait dans les circonstances atmosphériques des expériences équivalait à 250 centimètres cubes à 0 degrés et 760 millimètres. Cette valeur numérique du volume ne figure pas dans les résultats, et elle sera mentionnée spécialement comme une *pipette* du gaz électrisé. Ce volume est, d'ailleurs, supposé le même dans des expériences consécutives, ce qui n'est pas absolument exact; car, si la pression atmosphérique pouvait être considérée comme constante pendant le court intervalle des expériences, la température du gaz était sujette à de légères variations qui s'élevèrent, dans les cas extrêmes, à 1 degré. Je n'ai pas tenu compte de ces variations, parce qu'elles ne pouvaient affecter les résultats que de $^1/_{275}$ de leurs valeurs, et n'avaient d'influence que sur le second chiffre décimal du nombre que donnait le calcul, de sorte que l'erreur était négligeable.

Dans cette investigation, l'action de l'ozone sur l'acide hydriodique se complique de la décomposition analogue effectuée par l'oxygène auquel l'ozone est toujours associé ; dans les solutions faibles d'acide hydriodique, cette dernière oxydation est extrêmement minime; mais dans les solutions fortes on s'exposerait à de grandes erreurs si on n'en tenait compte.

L'oxydation effectuée par le passage d'une pipette d'oxygène dans une solution d'acide hydriodique, d'un degré connu de concentration, était déterminée par le passage d'une pipette du gaz à travers la solution d'acide hydriodique contenue dans une des petites auges précédemment décrites, d'où résultait une oxydation qu'on estimait au moyen d'une solution normale d'hyposulfite de soude, suivant le procédé ordinaire. Une forte solution d'acide hydriodique contient invariablement une certaine quantité d'iode dissous. Cette quantité d'iode était estimée pareillement avant l'expérience dans une quantité de la solution égale à celle sur laquelle on devait opérer, et le nombre de centimètres cubes d'hyposulfite employés dans cette titration était retranché du nombre de centimètres cubes de la même solution employés dans la titration finale; la différence représentait l'oxydation effectuée. Pour donner à l'acide hydriodique une force déterminée, on le préparait en tenant suspendu dans de l'eau un poids déterminé d'iode, et faisant passer dans le liquide un courant de sulfure d'hydrogène; on purifiait ensuite l'acide à la manière ordinaire. Cette méthode était suffisamment exacte pour l'objet qui était en vue.

La solution d'acide hydriodique employée était toujours mesurée dans une petite pipette, d'une capacité invariable de 15 centimètres cubes. Cette quantité sera nommée, dans ce qui suit, une *bulbe* de la solution.

Les expériences suivantes furent faites suivant la méthode décrite, à la température de 18 degrés.

I. — 16 centimètres cubes de la solution contenaient environ 1 gramme d'iode sous la

(1) *Philosophical Transactions*, 1860, vol. CL, p. 121.

(2) *Neue Untersuchungen über den electrisirten Sauerstoff*, 1869, p. 82.

forme d'acide hydriodique: une bulbe de cette solution exigeait pour sa titration, avant l'expérience, $0^{cc}.72$ de la solution normale d'hyposulfite. Après le passage de l'oxygène, la bulbe d'acide hydriodique exigeait pour sa titration 1 centimètre cube de la même solution normale, ce qui donnait $0^{cc}.28$ d'hyposulfite comme équivalent à l'oxydation effectuée par la pipette d'oxygène pur. 1 centimètre cube de l'hyposulfite employé était équivalent à $0^{gr}.0002814$ d'oxygène. En conséquence, l'oxygène opératif, dans l'expérience, par la décomposition de l'acide hydriodique n'excédait certainement pas $0^{gr}.000093$. Il était inutile de chercher à suivre l'oxydation au-delà de cette limite.

II. — 8 centimètres cubes de la solution contenaient 1 gramme d'iode; la bulbe de la solution, avant l'expérience, exigeait pour la titration $1^{cc}.4$ d'hyposulfite; après le passage du gaz dans deux épreuves, elle exigea $3^{cc}.25$ et 4 centimètres cubes de la même solution. Prenant la moyenne de ces deux valeurs, $3^{cc}.62$ et retranchant $1^{cc}.4$, on obtenait $2^{cc}.22$ de la solution normale d'hyposulfite de soude pour la mesure de l'oxydation.

III. — 4 centimètres cubes de la solution contenaient 1 gramme d'iode; les titres après l'expérience étaient respectivement, dans trois épreuves, de 5 centimètres cubes, de $7^{cc}.5$ et de $6^{cc}.75$; le titre avant l'expérience était de $2^{cc}.8$; et l'oxydation moyenne effectuée était équivalente à $3^{cc}.61$.

IV. — 2 centimètres cubes de la solution contenaient 1 gramme d'iode; le titre après l'expérience était, dans trois déterminations, respectivement de $9^{cc}.75$ et de 10 centimètres cubes; avant l'expérience, il était de $5^{cc}.75$ et l'oxydation effectuée fut équivalente à $4^{cc}.08$.

V. — Dans le cas d'une très-forte solution d'acide hydriodique, dont 1 centimètre cube contenait 1 gramme d'iode, $22^{cc}.75$ d'hyposulfite furent nécessaires pour la titration après l'expérience, et $14^{cc}.2$ avant l'expérience; l'oxydation fut équivalente à $8^{cc}.5$.

Ces nombres résultant d'expériences faites dans les mêmes conditions générales présentent des différences très-appréciables, et dans les cas de solutions hydriodiques très-concentrées, comme dans l'expérience V, les inexactitudes qu'ils accusent sont dues principalement, sans doute, à l'oxydation de l'acide hydriodique pendant la titration; probablement aussi, dans une certaine mesure, à des variations de vitesse dans le passage du gaz à travers la solution, et par suite au temps pendant lequel la surface de la solution est exposée à une atmosphère d'oxygène. Cependant, ces diverses causes d'inexactitude, quelque réelles qu'elles soient, ne sauraient avoir des effets comparables à l'oxydation totale produite par des expériences faites suivant des procédés analogues sur un gaz électrisé et ne pourraient affecter le résultat que jusqu'à 1 pour 100, si l'on excepte le cas extrême de l'expérience V.

Les valeurs moyennes des résultats précédents sont données par les deux colonnes ci-dessous. Les nombres de la colonne II indiquent la quantité d'oxydation, effectuée par le passage d'une pipette (c'est-à-dire 250 centimètres cubes) d'oxygène pur à une température de 18 degrés, à travers une bulbe (ou 15 centimètres cubes) d'acide hydriodique, estimée en centimètres cubes de la solution normale d'hyposulfite de soude. Le degré de concentration de l'acide hydriodique employé est donné par la colonne I, indiquant en centimètres cubes le volume de la solution qui contient 1 gramme d'iode. 1 centimètre cube de l'hyposulfite employé était équivalent à $0^{gr}.0002814$ d'oxygène, d'où l'on peut conclure par un calcul facile l'oxydation réellement effectuée. Pour notre objet actuel, ce calcul n'est pas nécessaire. Les nombres marqués * ont été évalués par interpolation, et ils sont les moyennes des valeurs fournies ainsi par les deux expériences.

I	II
1 centimètre cube	....
2 — —	4.08
* 3 — —	3.80
4 — —	3.61
* 6 — —	3.00
8 — —	2.22
* 12 — —	1.25
16 — —	0.28

Pour déterminer l'oxydation effectuée par l'action du gaz électrisé sur la solution d'acide hydriodique, l'oxydation totale était estimée précisément comme dans les expériences qui viennent d'être décrites, et l'on corrigeait le résultat de l'effet qui était dû à l'oxygène associé avec l'ozone, en retranchant du nombre de centimètres cubes de la solution normale d'hyposulfite de soude, qui représentait l'oxydation totale, le nombre de centimètres cubes du même hyposulfite qui représentait l'oxydation due au passage de la pipette d'oxygène à travers une solution d'acide hydriodique de la force de celui qui était employé dans l'expérience, comme le suppose la table précédente. Cette correction est fondée sur l'hypothèse que l'oxydation effectuée dans l'acide hydriodique se compose de deux parties distinctes, savoir : l'oxydation effectuée par l'ozone et l'oxydation effectuée par l'oxygène associé à l'ozone, les faits étant considérés comme séparés et indépendants l'un de l'autre. La vérité de cette hypothèse, si probable qu'elle puisse paraître, ne peut être démontrée par un raisonnement *a priori;* mais si, en l'appliquant comme un principe, on trouve que le rapport de l'oxydation effectuée par l'ozone au titre du gaz, dans des conditions variées, a une valeur constante, on aura toute raison de croire que l'hypothèse sera suffisamment justifiée.

Il n'est pas nécessaire de donner les détails de ces expériences; mais je vais montrer par un ou deux exemples la manière de procéder à cet égard.

Une pipette de gaz électrisé fut passée dans une solution neutre d'iodure de potassium qui exigeait pour sa titration, après le passage du gaz, $12^{cc}.5$ de la solution normale d'hyposulfite de soude.

Une pipette du même gaz fut passée à travers une bulbe d'acide hydriodique, dont 4 centimètres cubes contenaient 1 gramme d'iode. Le titre de l'acide hydriodique après le passage du gaz fut trouvé, dans deux épreuves successives, représenté par $28^{cc}.2$ et $28^{cc}.7$ du même hyposulfite de soude, déduction faite du titre de la solution avant l'expérience, suivant les principes exposés précédemment. Or, 3.61 est le nombre donné par la table pour le volume de l'hyposulfite de soude qui représente l'oxydation due au passage d'une pipette d'oxygène à travers une bulbe d'acide hydriodique du même degré de concentration que celui de l'expérience; retranchant ce nombre de 28.2 et de 28.7 respectivement, nous obtenons 24.6 et 25.1 pour les nombres qui représentent l'oxydation due à l'action de l'ozone; et si l'on désigne par R le rapport de l'oxydation de l'acide hydriodique au titre du gaz, nous avons respectivement, dans les deux épreuves, $R = \frac{24.6}{12.5} = 1.96$, et $R = \frac{25.1}{12.5} = 2.00$.

Une expérience semblable, faite avec une solution d'acide hydriodique, dont 2 centimètres cubes contenaient 1 gramme d'iode, donna les résultats suivants :

Le titre d'une pipette de gaz électrisé avec l'iodure neutre de potassium était représenté par 19 centimètres cubes de la solution normale d'hyposulfite de soude.

Le titre d'une pipette du même gaz passé à travers la bulbe d'acide hydriodique fut représenté par $41^{cc}.8$ et $41^{cc}.3$ du même hyposulfite; la correction pour l'influence de l'oxygène associé fut de $4^{cc}.1$; soustrayons donc ce nombre de $41^{cc}.8$ et de $41^{cc}.3$ respectivement, nous avons $37^{cc}.7$ et $37^{cc}.2$ de la solution normale d'hyposulfite pour représenter l'oxydation effectuée par l'ozone dans les deux épreuves; d'où nous concluons respectivement $R = \frac{37.2}{19} = 1.96$, et $R = \frac{35.6}{19} = 1.87$.

L'expérience suivante fut faite avec une solution diluée d'acide hydriodique, dont 16 centimètres cubes contenaient 1 gramme d'iode et, en conséquence, sur laquelle l'action de l'oxygène pur était presque imperceptible, la correction sur ce point, comme l'indique la table, se réduisant à $0^{cc}.28$.

Le titre d'une pipette de gaz passé par l'iodure neutre de potassium était de $12^{cc}.5$; le titre d'une pipette du même gaz, passé par cette solution d'acide hydriodique, était de $23^{cc}.8$; déduisant de cette valeur $0^{cc}.3$, nous avons $23^{cc}.5$ pour l'oxydation effectuée par l'ozone, d'où $R = \frac{23.5}{12.5} = 1.88$.

Une expérience conduite absolument de la même manière, mais avec une solution excessivement diluée d'acide hydriodique, dont 256 centimètres cubes contenaient 1 gramme d'iode, donna $R = \frac{14.25}{12.5} = 1,14$.

La table suivante montre les résultats d'une série d'expériences conduites exactement comme les précédentes, avec des solutions d'acide hydriodique très-variées dans leurs degrés de concentration, rangées par ordre de concentration décroissante, la première contenant 1 gramme d'iode dans 1 centimètre cube, et la dernière 1 gramme d'iode dans 256 centimètres cubes. Pour des raisons qu'on pourra bientôt apprécier, j'ai réuni dans cette table les résultats de toutes les expériences, sans exception, que j'ai faites sur ce sujet de la même manière.

NUMÉROS.	I — DEGRÉ DE CONCENTRATION DE LA SOLUTION d'acide hydriodique employé.	II — T	III — S	IV — $R = \frac{S}{T}$
1	1 gramme d'iode dans 1 centimètre cube.....	19	36	1.89
2	— —	19	36	1.89
3	1 gramme d'iode dans 2 centimètres cubes.....	19	37.7	1.98
4	— —	19	37.2	1.96
5	— —	14.7	33.3	2.24
6	— —	14.7	32.3	2.20
7	— —	12.5	29.7	2.37
8	— —	12.5	29.7	2.37
9	1 gramme d'iode dans 3 centimètres cubes.....	23	42.2	1.83
10	— —	23	46.7	2.03
11	— —	23	48.7	2.11
12	— —	23	47.2	2.05
13	— —	15	27.6	1.84
14	— —	15	28.2	1.88
15	1 gramme d'iode dans 4 centimètres cubes.....	19	35.6	1.87
16	— —	15.5	33.3	2.15
17	— —	12.5	24.6	1.96
18	— —	12.5	25.1	2.00
19	— —	14.7	32.3	2.20
20	1 gramme d'iode dans 6 centimètres cubes.....	23	46.1	2.00
21	— —	23	44.1	1.91
22	— —	20	35.5	1.77
23	— —	18.7	40	2.13
24	— —	18.7	38.5	2.05
25	— —	15	27.2	1.81
26	— —	15	29.5	1.70
27	1 gramme d'iode dans 8 centimètres cubes.....	15.5	31.4	2.02
28	— —	15.5	30.9	2.00
29	— —	12.5	25.4	2.03
30	1 gramme d'iode dans 12 centimètres cubes.....	23	42	1.82
31	— —	23	42.4	1.84
32	1 gramme d'iode dans 16 centimètres cubes.....	15	28.3	1.88
33	— —	15	28.5	1.88
34	1 gramme d'iode dans 24 centimètres cubes.....	23	37.7	1.64
35	— —	23	38.8	1.69
36	1 gramme d'iode dans 48 centimètres cubes.....	20	32.1	1.61
37	— —	20	31.3	1.57
38	1 gramme d'iode dans 64 centimètres cubes.....	12.5	18.9	1.51
39	1 gramme d'iode dans 96 centimètres cubes.....	20	28.1	1.40
40	— —	20	28.8	1.44
41	1 gramme d'iode dans 128 centimètres cubes.....	12.5	17.2	1.40
42	1 gramme d'iode dans 192 centimètres cubes.....	20	22.4	1.12
43	1 gramme d'iode dans 256 centimètres cubes.....	12.5	14.2	1.14

La colonne I donne le degré de concentration de l'acide hydriodique employé. La colonne II donne le titre T d'une pipette du gaz électrisé avec une solution neutre d'iodure de potassium, représenté par le volume, en centimètres cubes, de l'hyposulfite de soude nécessaire pour la titration. La colonne III donne le titre S d'une pipette du même gaz avec l'acide hydriodique, représenté comme le précédent. Enfin, la colonne IV donne le rapport de l'oxydation effectuée dans l'acide hydriodique à l'oxydation effectuée dans l'iodure neutre de potassium, c'est-à-dire $R = \frac{S}{T}$.

C'est évident, à l'inspection de cette table, on voit qu'il y a une diminution sensible de la valeur de R dans les expériences où la solution d'acide hydriodique contient moins de 1 gramme d'iode dans 16 centimètres cubes, et que dans les deux dernières, celles des nos 42 et 43, où la solution est très-diluée, l'oxydation dans l'acide hydriodique approche beaucoup de celle qui est effectuée par le même gaz dans une solution neutre d'iodure de potassium. Cette valeur, néanmoins, diminue très-lentement, la valeur moyenne de R dans les expériences 34 à 41 étant 1.53, et les valeurs extrêmes de R dans ce groupe d'expériences étant 1.66 et 1.40, dont la différence 0.26 ne surpasse guère la limite des erreurs expérimentales, les expériences étant faites respctivement avec des solutions d'acide hydriodique contenant 1 gramme d'iode dans 24 centimètres cubes et 1 gramme d'iode dans 128 centimètres cubes. Les expériences 1 à 33 ne présentent aucune variation régulière dans la valeur de R, les dix-neuf premières donnant pour la valeur moyenne de ce rapport 2.04, et les quatorze suivantes 1.92; les trente-trois ensemble donnent 1.99.

Ces expériences sont sujettes à de nombreuses causes d'incertitude, dont plusieurs ont été déjà signalées; mais il nous est impossible de trouver une base conjecturale pour des corrections, et de dire comment les causes d'erreurs ont pu affecter aucune de ces expériences en particulier. Cherchant à déterminer par le calcul l'erreur probable du résultat, j'ai appliqué à l'ensemble des expériences la méthode des moindres carrés. Quelques-unes des expériences s'écartent considérablement du résultat moyen, mais je n'en ai rejeté aucune. Un exemple remarquable de cette divergence du résultat moyen est fourni par les expériences 7 et 8, qui donnent, l'un et l'autre, 2.37 pour la valeur de R. Au premier abord, on pourrait être tenté de les rejeter, comme affectées de quelque cause spéciale d'erreur; mais, d'un autre côté, on trouve dans la table, pour le n° 26, la valeur 1.7 qui s'écarte à peu près autant, en sens contraire, du résultat moyen. En outre, si l'on rejette le nombre 2.37, il n'y a pas une forte raison pour qu'on ne rejette pas aussi d'autres nombres peu différents, tels que 2.24. En consultant mon livre de notes, je trouve que les expériences 7, 17, 18, 8 furent faites successivement, le même jour, suivant la même méthode, dans les mêmes conditions et par le même observateur, dans l'ordre où je viens de les énoncer, la valeur de R dans ces expériences respectivement étant 2.37, 1.96, 2.00, 2.37; et je ne puis attribuer les divergences occasionnelles du résultat moyen qu'à une accumulation accidentelle d'erreurs, toutes de même sens dans chacune d'elles.

La colonne I de la table suivante donne les valeurs de R trouvées dans trente-trois expériences; la colonne II contient les différences entre ces valeurs et la valeur moyenne de R; et la colonne III, les carrés de ces différences. (Voir ce tableau ci-contre, p. 153.)

Les expériences étant au nombre de 33, l'application de la méthode des moindres carrés donne :

$$\text{Erreur probable du résultat} = 0.6745 \sqrt{\frac{0.8601}{33 \times 32}} = 0^{cc}.02.$$

Erreur probable d'une seule expérience $= \sqrt{33} \times$ l'erreur probable du résultat $= \sqrt{33} \times 0.02 = 0^{cc}.11$.

On voit donc qu'il y a égalité de chances pour que la vraie valeur du rapport R soit comprise entre 2.01 et 1.97, et pour qu'elle tombe en dehors de ces limites. La valeur de ce rapport, indiquée par la théorie chimique, est 2; nos expériences s'accordent donc parfaitement avec cette théorie. Nous pouvons aussi conclure de la valeur calculée 0.11 de l'erreur d'une seule expérience que, si nous entreprenions une autre expérience suivant les

mêmes procédés, il y aurait égalité de chances pour que la valeur de R conclue de cette expérience fût comprise entre 1.88 et 2.10. Observons, d'ailleurs, que la moitié des valeurs trouvées dans les trente-trois expériences doivent être comprises entre ces limites, ce qu'il est facile de vérifier, car on en trouve dix-sept qui y sont comprises, et seize qui tombent en dehors.

Expériences avec l'acide hydriodique.

I — $R = \frac{S}{T}$	II — DIFFÉRENCES du Résultat moyen.	III — CARRÉS des Différences.	I — $R = \frac{S}{T}$	II — DIFFÉRENCES du Résultat moyen.	III — CARRÉS des Différences.
1.89	— 0.1	0.01			Report 0.5371
1.89	— 0.1	0.01	2.00	+ 0.01	0.0001
1.98	— 0.01	0.0001	2.20	+ 0.21	0.0441
1.96	— 0.03	0.0009	2.00	+ 0.01	0.0001
2.24	+ 0.25	0.0625	1.91	— 0.08	0.0064
2.20	+ 0.21	0.0441	1.77	— 0.22	0.0484
2.37	+ 0.38	0.1444	2.13	+ 0.14	0.0256
2.37	+ 0.38	0.1444	2.05	+ 0.06	0.0036
1.83	— 0.16	0.0256	1.81	— 0.18	0.0324
2.03	+ 0.04	0.0016	1.70	— 0.29	0.0841
2.11	+ 0.12	0.0144	2.02	+ 0.03	0.0009
2.05	+ 0.06	0.0036	2.00	+ 0.01	0.0001
1.84	— 0.15	0.0225	2.03	+ 0.04	0.0016
1.88	— 0.11	0.0121	1.82	— 0.17	0.0289
1.87	— 0.12	0.0144	1.84	— 0.15	0.0225
2.15	+ 0.16	0.0256	1.88	— 0.11	0.0121
1.96	— 0.03	0.0009	1.88	— 0.11	0.0121
		A reporter 0.5371	Moyenne = 1cc.99		Somme = 0.8601

Ces expériences sont pleinement confirmées par quelques-unes de celles de Meissner (1), qui jettent une grande lumière sur le sujet, bien que l'auteur n'excelle pas dans l'art d'interpréter ses propres résultats. L'objet des expériences était de comparer le poids d'un volume d'oxygène égal à la contraction du gaz électrisé avec l'accroissement de poids d'une solution d'iodure de potassium acidulée d'acide sulfurique, lorsqu'elle a été traversée par le gaz électrisé. La contraction, si j'ai bien compris l'expérience, était estimée par la comparaison des volumes de l'oxygène avant et après son passage dans le tube d'induction, qui était de la forme inventée par Von Babo; le poids correspondant à cette contraction était ensuite calculé, et l'augmentation de poids de la solution acide d'iodure de potassium s'obtenait par la différence de poids de l'appareil qui la contenait, pesé avant et après l'expérience. Je ne prétends pas critiquer ces expériences, dont l'incertitude est pleinement admise par l'auteur. Entre diverses sources d'erreurs, cependant, on peut remarquer que l'augmentation totale du poids de la solution acide, dans les expériences, est comprise entre un maximum de 0gr.016 et un minimum de 0gr.005, quantités qu'il est évidemment très-difficile d'estimer avec précision dans de telles opérations. Quoi qu'il en soit, je recommande à l'attention du lecteur le résultat moyen de douze expériences, qui donne 2.02 pour le rapport de l'accroissement de poids de la solution acide d'iodure de potassium au poids d'un volume d'oxygène égal à la contraction du gaz électrisé. Cette concordance des résultats de Meissner avec les nôtres, jointe aux considérations précédentes, nous autorise à établir, comme des faits

(1) *Neuè Untersuchungen üher den elektrisirten Sauerstoff*, 1869, p. 95, tableau F.

démontrés, que l'oxydation effectuée par le passage d'un gaz électrisé dans une solution d'acide hydriodique est double de l'oxydation effectuée par le passage du même gaz dans une solution d'iodure neutre de potassium ; et, en outre, que l'oxydation est accompagnée d'une absorption d'oxygène dont le poids est double du poids de l'oxygène semblablement absorbé par l'iodure neutre de potassium.

Les expériences précédentes étaient faites à la température du laboratoire, qui était de 18 à 19 degrés. Il importait de savoir si une variation de la température pourrait porter l'oxydation effectuée par l'ozone au delà de cette limite. Les expériences suivantes eurent pour but d'éclaircir ce point ; le gaz fut mesuré dans une pipette dont la capacité était de 94 centimètres cubes.

On détermina d'abord l'influence d'une variation de température sur l'oxydation de l'acide hydriodique effectuée par de l'oxygène pur. Trois expériences concordantes, faites à la température du laboratoire, dans lesquelles 92 centimètres cubes d'oxygène furent passés à travers 15 centimètres cubes d'une solution concentrée d'acide hydriodique, dont 2 centimètres cubes contenaient 1 gramme d'iode, donnèrent une oxydation équivalente à $1^{cc}.7$ de la solution normale d'hyposulfite de soude. Cette oxydation est à très-peu près, relativement au volume d'oxygène passé dans la solution, dans la même proportion que celle des expériences précédentes ; elle s'élèverait, pour 250 centimètres cubes d'oxygène, à une oxydation représentée par $4^{cc}.6$ de l'hyposulfite, le nombre donné dans la table pour une solution d'acide hydriodique de cette force étant $4^{cc}.1$. L'oxydation déterminée semblablement pour une température de 53 à 55 degrés fut trouvée (comme la moyenne de quatre épreuves) équivalente à $4^{cc}.6$ d'hyposulfite ; et pour une température de 80 degrés, à $6^{cc}.35$, dans deux épreuves dont les résultats furent presque identiques.

Mais à la température de 0 degrés, qu'on obtenait en immergeant la bulbe dans de l'eau contenant de la glace, l'oxydation fut trouvée, dans quatre épreuves, équivalente à $1^{cc}.8$, $1^{cc}.9$, $1^{cc}.7$ et $2^{cc}.1$ d'hyposulfite, la moyenne des quatre épreuves étant $1^{cc}.9$, nombre un peu plus élevé que celui qui représente l'oxydation à 18 ou 19 degrés, savoir $1^{cc}.7$. Nous pouvons donc conclure que l'oxydation effectuée par l'action de l'oxygène pur sur une solution d'acide hydriodique de cette force n'est pas notablement altérée par l'abaissement de la température de 18 degrés à 0.

Les deux expériences suivantes furent faites avec une petite pipette de gaz électrisé, à la température de 55 degrés. Pour avoir l'oxydation due seulement à l'influence de l'ozone, on retranchait du nombre représentant l'oxydation totale le nombre 4.6 représentant l'oxydation effectuée par l'oxygène associé à l'ozone.

Expériences avec l'acide hydriodique à 55 degrés.

I DEGRÉ DE CONCENTRATION DE LA SOLUTION d'acide hydriodique employé.	II T	III S	IV $R = \frac{S}{T}$
2 grammes d'iode dans 2 centimètres cubes	31.4	59.8	$1^{cc}.90$
— —	31.4	60.4	$1^{cc}.92$

La valeur du rapport R ne diffère pas essentiellement de celle que nous avons obtenue précédemment. Nous pouvons donc conclure que, tandis que l'oxydation effectuée par l'oxygène pur est portée, quand la température s'élève de 18 à 55 degrés, de 1.7 à 4.6, de sorte qu'elle est presque triplée, l'oxydation effectuée par l'ozone n'est pas sensiblement modifiée.

Cependant, à la température de 0 degrés, c'est précisément l'inverse qui a lieu ; car, tandis que, comme nous venons de le voir, l'oxydation effectuée par l'oxygène pur à 0 degrés ne diffère pas sensiblement de celle qui l'est à 18 degrés, l'oxydation effectuée par l'ozone se trouve notablement augmentée, ainsi qu'on peut en juger par les expériences suivantes. Ici,

la correction pour l'effet de l'oxygène associé consiste à retrancher 1°°.9 de l'oxydation totale.

Expériences avec l'acide hydriodique à 0 degrés.

I DEGRÉ DE CONCENTRATION DE LA SOLUTION d'acide hydriodique employé.	II T	III S	IV $R = \frac{S}{T}$
2 grammes d'iode dans 2 centimètres cubes....	31.4	78.2	2.49
— —	31.4	77.7	2.47
— —	27.1	63.2	2.33
— —	14.9	34.6	2.32
— —	8.78	22.1	2.52
			Moyenne = 2°°.43

Lorsque le gaz électrisé est passé dans une solution d'hyposulfite de soude, une certaine oxydation de l'hyposulfite s'effectue et le volume du gaz subit une diminution. Ces effets ne sont pas les mêmes dans les solutions alcalines de l'hyposulfite que dans les solutions neutres, et dans les premières ils varient selon la quantité d'alcali (carbonate de soude) contenu dans la solution. Je parlerai ci-après de l'action sur les solutions neutres ou très-peu alcalines. Les expériences, dont la table suivante donne les résultats, furent faites avec une solution d'hyposulfite de soude rendue fortement alcaline par du carbonate de soude. Le gaz, avant l'expérience, était mesuré dans la pipette à gaz, il en sortait sous l'action de l'aspirateur, traversait une bulbe contenant, dans la plupart des cas, à peu près 30 centimètres cubes de l'hyposulfite alcalin, et se rendait dans l'aspirateur, où il était mesuré de nouveau.

La colonne I de la table suivante donne les forces relatives des solutions d'hyposulfite évaluées en centimètres cubes d'oxygène à 0 degrés et 760 millimètres, équivalant à l'iode employé pour la titration de 1 centimètre cube de la solution, c'est-à-dire évaluées en volume d'oxygène nécessaire pour effectuer l'oxydation de la quantité d'hyposulfite contenue dans 1 centimètre cube de la solution. La colonne II donne le titre T du gaz; la colonne III, le volume V avant l'expérience; la colonne IV, le volume V_1 après l'expérience; la colonne V, la contraction $V - V_1$; et la colonne VI, le rapport $\frac{V - V_1}{T}$ de la contraction au titre du gaz. Une colonne indique aussi la température à laquelle s'est faite l'expérience.

TEMPÉRATURE de l'expérience.	I — Force de la Solution.	II — T	III — V	IV — V_1	V — $V - V_1$	VI — $\frac{V - V_1}{T}$
0 degrés....	.....	3.47	87.16	83.85	3.31	0.95
0 —	0gr. 89	10.98	273.00	264.84	8.16	0.74
0 —	.....	10.98	272.84	262.34	10.50	0.96
0 —	.....	10.98	272.09	262.89	9.20	0.84
0 —	0gr. 94	12.95	273.73	262.39	11.34	0.87
0 —	.....	12.95	273.42	261.74	11.68	0.90
0 —	2gr. 45	7.53	273.76	264.69	9.07	1.20
15 —	.....	13.48	274.85	258.35	16.50	1.22
15 —	.....	13.48	274.57	257.95	16.62	1.23
15 —	.....	9.18	273.99	265.11	8.88	0.96
0 —	.....	7.53	270.94	262.43	8.51	1.13
0 —	.....	7.53	273.86	265.32	8.54	1.13
0 —	.....	9.79	275.71	266.12	9.59	0.98
0 —	.....	9.79	275.25	265.36	9.89	1.01
0 —	.....	9.79	274.94	265.60	9.34	0.95
0 —	.....	9.23	277.74	268.43	9.31	1.01
0 —	.....	9.23	277.25	265.22	12.03	1.33
14 —	.....	10.52	276.30	265.56	10.74	1.02
14 —	.....	8.37	270.48	261.17	9.31	1.11
16 —	.....	5.82	271.71	264.97	6.74	1.16
17 —	.....	9.44	275.93	264.97	10.96	1.16
18 —	.....	5.47	271.31	267.15	4.16	0.76
						Moyenne = 1cc.03

Les conditions de ces expériences, comme on le voit, sont très-variées; elles diffèrent par le titre du gaz employé, par la température à laquelle on opérait, par la force de la solution d'hyposulfite traversée par le gaz et la quantité de carbonate de soude qu'elle contenait; mais il est impossible de découvrir aucune loi définitive dans les variations du rapport $\frac{V - V_1}{T}$, tant elles sont irrégulières. J'ai fait aussi, pour ces expériences, le calcul de l'erreur probable du résultat par la méthode des moindres carrés. La table suivante a été dressée en vue de ce calcul.

La colonne I contient le rapport $\frac{V - V_1}{T}$. La colonne II, les différences entre les diverses valeurs de ce rapport et sa valeur moyenne. La colonne III, les carrés de ces différences.

Expériences avec une solution fortement alcaline d'hyposulfite de soude.

I $\frac{V - V_1}{T}$	II DIVERGENCES de la Valeur moyenne.	III CARRÉS des Différences.	I $\frac{V - V_1}{T}$	II DIVERGENCES de la Valeur moyenne.	III CARRÉS des Différences.
0.95	— 0.8	0.0064			Report 0.3039
0.74	— 0.29	0.0841	0.98	— 0.05	0.0025
0.96	— 0.07	0.0049	1.01	— 0.02	0.0004
0 84	— 0.19	0.0361	0.95	— 0.08	0.0064
0.87	— 0.16	0.0256	1.01	— 0.02	0.0004
0.90	— 0.13	0.0169	1.33	+ 0.3	0.09
1.20	+ 0.17	0.0289	1.02	— 0.01	0.0001
1.22	+ 0.19	0.0361	1.11	+ 0.08	0.0064
1.23	+ 0.2	0.04	1.16	+ 0.13	0.0169
0.96	— 0.07	0.0049	1.16	+ 0.13	0.0169
1 13	+ 0.1	0.01	0.76	— 0.27	0.0729
1.13	+ 0.1	0.01			
		A reporter 0.3039	Moyenne = 1^{cc}.03		Somme = 0.5168

Le nombre des expériences étant 22, on a :

Erreur probable du résultat $= 0.6745 \sqrt{\frac{0.5168}{22 \times 21}} = 0^{cc}.022$, et

Erreur probable d'une seule expérience $= \sqrt{22} \times$ erreur probable du résultat $= \sqrt{22} \times 0.022 = 0^{cc}.1$.

Nous concluons qu'il y a égalité de chances pour que la vraie valeur du rapport $\frac{V - V_1}{T}$ soit comprise entre 1.01 et 1.05; et, en outre, que si nous devions faire une nouvelle expérience par les mêmes procédés, il y aurait égalité de chances pour que la valeur du même rapport dans cette expérience fût comprise entre les limites 1.13 et 0.93; enfin, que la moitié des valeurs du rapport, dans ces vingt-deux expériences, doivent être comprises entre ces dernières limites. Sur ce point, il y a parfait accord entre les expériences et la théorie : 11 valeurs du rapport $\frac{V - V_1}{T}$, dans la table ci-dessus sont entre les limites, et 11 valeurs sont en dehors.

La valeur théorique du rapport $\frac{V - V_1}{T}$ tombe à peine en dehors de l'erreur probable étant un peu moins que la limite inférieure 1.01 ; mais, sans aucun doute, la valeur moyenne de $\frac{V - V_1}{T}$, dans ces deux expériences, est un peu trop élevée. Je puis signaler deux sources d'erreurs qui ont constamment affecté les expériences dans cette direction, et qu'il m'a été impossible de supprimer. Lorsque l'oxygène pur est passé dans une solution d'hyposulfite de soude, alcaline ou neutre, il se produit une oxydation en quantité minime, et cependant indubitable. Cette oxydation est beaucoup trop faible pour être appréciée et mesurée dans l'aspirateur, mais voici comment j'ai cherché à obtenir quelque idée de sa grandeur. Une petite pipette d'oxygène, d'une capacité de 87 centimètres cubes à 0 degrés et 760 millimètres, fut passée, dans deux expériences, à la température de 14 degrés, à travers une solution d'hyposulfite de soude, qui était alcaline dans le premier cas et neutre dans le second. L'hyposulfite de soude fut titré avec une solution normale d'iode, avant et après l'expérience. Dans le cas de la solution alcaline, la différence entre les deux titrations s'éle-

vait à 0.7 et, dans le cas de la solution neutre, à 0.8 sur l'échelle de la burette. Cela correspond, dans les expériences précédentes où la quantité d'oxygène qui traversait la solution était à peu près triple, à une oxydation représentée respectivement par 2.1 et 2.4 sur l'échelle de la burette, ce qui suppose une absorption d'environ 0^{cc}.1 d'oxygène par la solution alcaline d'hyposulfite. L'erreur qui dérive de cette source affecte toutes les expériences dans la même direction, et doit modifier sensiblement le résultat moyen. Si donc on admettait que dans chaque cas la contraction $V - V_1$ est en excès de 0^{cc}.1, la valeur du résultat moyen devrait se réduire à 1^{cc}.02. Cependant, je n'ai pas fait cette correction, parce qu'il n'y a pas de preuve positive que l'oxygène, ainsi calculé par la différence des deux titrations, représente effectivement l'oxygène employé à oxyder l'hyposulfite. On trouve une autre source d'erreur dans le gaz dissous par la solution d'hyposulfite, parce qu'il ne peut être estimé par cette méthode de titration. On peut obtenir une certaine appréciation de l'erreur afférente à cette source par les expériences de la section II, faites avec l'iodure neutre de potassium sur de grandes quantités de gaz comme dans les expériences présentes, et dans lesquelles les volumes qui devaient être identiques avant et après l'expérience, présentaient, dans leurs résultats moyens, une différence de 0^{cc}.2, différence qui s'explique par l'absorption de 0^{cc}.2 d'oxygène par la solution neutre d'iodure de potassium. Ici encore, je n'ai voulu faire aucune correction, qui aurait eu, dans une certaine mesure, un caractère arbitraire; mais il m'est permis de constater une cause constante d'erreur, agissant dans le même sens que la précédente. Enfin, si, en admettant ces évaluations des deux causes d'erreurs, nous supposions que la contraction $V - V_1$ fût toujours en excès de 0^{cc}.3, la valeur moyenne de R se réduirait, par la correction, à 1.00, à peu près. L'erreur probable du résultat ne serait pas sensiblement affectée.

Dans les expériences dont la table suivante donne les résultats, le gaz électrisé traversait une solution de polysulfure de baryum, préparée en faisant bouillir une solution du sulfure neutre avec un excès de soufre, hors du contact de l'air. Pendant le passage du gaz, il se déposait de grandes quantités de soufre. Les expériences étaient conduites, sur tous les points, comme les précédentes où l'on employait l'hyposulfite de soude, mais la température était maintenue à 0 degré. Je n'ai pas conservé la note des quantités absolues de polysulfure de baryum que contenait la solution, mais les quantités relatives furent variées : en prenant pour unité la quantité de la première expérience, celle des expériences 2 et 3 était double; elle était triple dans l'expérience 4 et sextuple dans les expériences 5 et 6.

Expériences avec le polysulfure de baryum.

Expériences.	I / T	II / V	III / V_1	IV / $V - V_1$	V / $\frac{V - V_1}{T}$
1	12.60	267.97	254.73	13.24	1.05
2	12.60	267.34	254.33	13.01	1.03
3	11.94	268.68	255.79	12.89	1.08
4	12.60	267.7	255.53	12.17	0.96
5	12.60	268.15	254.33	13.82	1.09
6	11.94	268.41	256.36	12.05	1.01
					Moyenne = 1^{cc}.04

Les expériences suivantes furent conduites de la même manière, mais avec une solution de polysulfure de sodium. Elles furent faites à 0 degré. Le degré de concentration de la solution fut aussi très-varié, la quantité de polysulfure de sodium employé étant, dans l'expérience 11, sextuple de ce qu'elle était dans les expériences 2, 3 et 4; triple dans les expériences 8, 9 et 10; double dans les expériences 5, 6 et 7, et les deux tiers seulement

dans l'expérience 1. Une trace d'ozone, dans l'expérience 1, échappa à l'action du polysulfure. Avec une solution dont la force était la moitié de celle des expériences 2, 3, 4, l'ozone traversa distinctement la solution lorsque environ une moitié du gaz avait passé.

Expériences avec le polysulfure de sodium.

Expériences.	I / T	II / V	III / V_1	IV / $V - V_1$	V / $\frac{V - V_1}{T}$
1	11.41	270.16	256.86	13.3	1.16
2	15.15	272.84	257.04	15.80	1.04
3	11.04	270.65	257.96	12.69	1.15
4	13.24	272.37	257.15	15.22	1.15
5	11.41	269.92	257.82	12.10	1.06
6	10.2	271.04	258.4	12.64	1.24
7	10.2	270.76	259.03	11.73	1.15
8	13.24	273.57	258.74	14.83	1.12
9	10.2	271.04	259.62	11.42	1.12
10	11.04	270.65	258.68	11.97	1.08
11	15.15	272.66	255.43	17.23	1.14
					Moyenne = 1cc.13

La moyenne de ces expériences est notablement plus élevée que la moyenne 1.04 des expériences précédentes avec le polysulfure de baryum. Elles indiquent le même résultat, mais l'opération d'une cause constante, agissant constamment dans le sens d'un excès sur la valeur théorique 1, y est apparente.

L'action de l'ozone sur l'hydrosulfure de sodium (NaHS) semble être d'un ordre différent. Les expériences suivantes furent faites avec cette substance, à la température du laboratoire, qui était d'environ 20 degrés. La concentration de la solution, dans les cinq expériences, à partir de l'expérience 1, était proportionnelle aux nombres 1, 2, 4, 8, 16. La solution dans la cinquième était extrêmement concentrée.

Expériences avec l'hydrosulfure de sodium.

Expériences.	I / T	II / V	III / V_1	IV / $V - V_1$	V / $\frac{V - V_1}{T}$
1	12.81	273.10	254.62	18.47	1.44
2	12.81	273.37	253.19	20.18	1.57
3	12.81	273.74	254.12	19.62	1.53
4	12.81	274.29	252.71	21.58	1.68
5	13.21	272.28	250.45	21.83	1.65
					Moyenne = 1cc.57

Ces expériences, faites avec des solutions dont les degrés de concentration étaient très-inégaux, sont presque identiques dans leurs résultats; elles manifestent toutefois une légère progression, à mesure que la concentration augmente. Une expérience faite avec une solu-

tion beaucoup plus faible que la première donna 1.21 pour la valeur de $\frac{V - V_1}{T}$; avec une solution dont la concentration était encore de moitié moindre, l'ozone se montra. En comparant ces expériences avec celles où l'on employait l'acide hydriodique à la température de 0 degré, je serais porté à croire que le rapport 1.5 marque une pause dans l'oxydation. Je n'ai pas poussé plus loin mes recherches sur ce point particulier; mais je puis ajouter que deux expériences semblables, faites avec le sulfure neutre de baryum, donnèrent 1.47 et 1.45 pour les valeurs de $\frac{V - V_1}{T}$, tandis qu'une expérience avec le sulfure de potassium donna 1.62.

Il serait désirable qu'on pût déterminer, non-seulement la contraction que subit le gaz électrisé dans son passage par les diverses solutions, mais en outre l'oxydation effectuée. Dans le cas de l'hyposulfite de soude, j'ai fait plusieurs tentatives par des moyens variés pour atteindre ce but, mais sans un succès satisfaisant, les résultats étant trop peu concordants pour être d'une grande valeur; je n'ai pu découvrir les causes de cet insuccès : on ne peut cependant avoir de doutes sur la quantité de l'oxydation effectuée; il est certain, notamment, que lorsque la contraction est égale au titre du gaz, l'oxydation est égale au double du titre, car on constate que l'ozone, après son passage par la solution de l'hyposulfite alcalin, a perdu son pouvoir spécial d'oxydation, et n'a plus aucun effet sur une solution d'iodure neutre de potassium. Donc, pour obtenir la quantité totale d'oxygène retenue par la solution, il faut ajouter à la contraction le titre du gaz qui est absorbé sans changement de volume; en outre, dans le cas spécial de l'acide hydriodique, cette oxydation a été déterminée et trouvée égale au double du titre du gaz avec l'iodure neutre de potassium. Dans le cas du polysulfure de baryum, la contraction est exactement égale au titre du gaz. Nous pouvons donc conclure avec certitude, de ces expériences, qu'en outre de cette classe d'oxydations dont nous avons vu des exemples dans la section II, et qui ne donnent lieu à aucun changement de volume du gaz, l'ozone est capable d'agir sur plusieurs substances chimiques d'une manière tout à fait différente, et néanmoins parfaitement définie; qu'il peut effectuer une oxydation égale au double de celle qui est effectuée dans les cas où il n'y a pas changement de volume, et que cette oxydation est accompagnée d'une diminution de volume égale à la moitié du volume d'oxygène employé à effectuer l'oxydation.

On peut, en outre, avec une très-grande probabilité, attribuer à l'ozone une autre forme définie d'oxydation, qui serait représentée par l'oxydation de l'acide hydriodique à 0 degré, par l'oxydation de l'hydrosulfure de sodium, et peut-être aussi par le sulfure neutre de potassium et le sulfure neutre de baryum, dans lesquels l'oxydation effectuée est egale à deux fois et demie le titre du gaz, tandis que la concentration égale une fois et demie ce titre. Dans la section suivante, je présenterai au lecteur une autre classe définie de réactions de l'ozone.

Section IV.

Lorsque le gaz électrisé est passé par une solution d'hyposulfite neutre de soude, il subit une diminution de volume, comme dans le cas de l'hyposulfite alcalin, mais différente en quantité. Dans la table suivante, j'ai réuni les résultats d'expériences que j'ai faites à différentes époques sur ce sujet. Elles étaient conduites de la même manière que les précédentes, et dans des conditions variées. Les quatre premières de la table furent faites sans aucun appareil spécial de mesure, le gaz étant simplement recueilli dans un récipient gradué ordinaire, d'une capacité connue. Dans quelques cas, le gaz était passé très-rapidement, et dans quelques autres très-lentement, à travers la solution; la force de la solution d'hyposulfite était aussi graduée, à partir d'un degré extrême de dilution, comme dans les quatre premières, jusqu'à un degré décuple de concentration; la température était variée, depuis 0 degré jusqu'à 14 degrés; mais aucune de ces variations n'eut une influence appréciable sur la contraction du gaz.

Les nombres de la seconde colonne représentent en centimètres cubes le volume d'oxy-

gène équivalent à l'iode nécessaire pour la titration de 1 centimètre cube de la solution. La quantité de la solution employée était ordinairement de 30 centimètres cubes.

Expériences avec l'hyposulfite neutre de soude.

TEMPÉRATURE	FORCE de la SOLUTION	T	V	V_1	$V - V_1$	$\frac{V - V_1}{T}$
13°.5.....	0.36	3.95	87.84	79.66	8.18	2.07
13°.5.....	....	3.18	87.56	81.32	7.24	1.97
12°.....	....	3.50	87.47	80.45	7.02	2.00
14°.....	....	4.19	86.76	78.23	8.53	2.03
0°.....	0.47	13.17	274.00	256.58	23.42	1.78
18°.6.....	0.62	10.29	270.06	250.12	19.94	1.94
19°.....	....	10.29	269.69	249.38	20.31	1.97
0°.....	1.23	10.78	271.72	248.16	23.56	2.18
0°.....	1.75	12.06	273.18	248.53	24.65	2.04
0°.....	1.89	12.14	272.92	247.06	25.86	2.13
0°.....	....	12.14	272.70	246.34	26.36	2.17
0°.....	2.45	13.58	269.36	241.82	27.54	2.03
0°.....	....	13.58	268.78	240.45	28.33	2.08
0°.....	....	13.58	268.78	243.80	24.98	1.83
0°.....	....	12.61	268.15	240.74	27.41	2.17
0°.....	3.78	13.17	273.07	246.51	26.56	2.02
0°.....	....	12.14	273.82	249.17	24.65	2.03
						Moyenne = 2°°.02

La table suivante fournit les éléments du calcul de l'erreur probable du résultat de ces expériences.

Expériences avec l'hyposulfite neutre de soude.

$\frac{V - V_1}{T}$	DIFFÉRENCES DU RÉSULTAT MOYEN.	CARRÉS des DIFFÉRENCES.	$\frac{V - V_1}{T}$	DIFFÉRENCES DU RÉSULTAT MOYEN.	CARRÉS des DIFFÉRENCES.
					Report. 0.0980
2.07	+ 0.05	0.0025			
1.97	— 0.05	0.0025	2.13	+ 0.11	0.0121
2.00	— 0.02	0.0004	2.17	+ 0.15	0.0225
2.03	+ 0.01	0.0001	2.03	+ 0.01	0.0001
1.78	— 0.24	0.0576	2.08	+ 0.06	0.0036
1.94	— 0.08	0.0064	1.83	+ 0.19	0.0361
1.97	— 0.05	0.0025	2.17	+ 0.15	0.0225
2.18	+ 0.16	0.0256	2.02	0.00	0.0000
2.04	+ 0.02	0.0004	2.03	+ 0.01	0.0001
		A reporter. 0.0980	Moyenne = 2°°.02		Somme = 0.1950

Le nombre des expériences étant dix-sept, on a :

Erreur probable du résultat $= 0.6745 \sqrt{\frac{0.195}{17 \times 16}} = 0°°.017.$

Erreur probable d'une seule expérience $= \sqrt{17} \times$ l'erreur probable du résultat $= \sqrt{17} \times 0.017 = 0°°.07.$

Ce calcul nous apprend d'abord que, d'après les expériences, il y a égalité de chances pour que la vraie valeur du rapport $\frac{V - V_1}{T}$ soit comprise entre 2.00 et 2.04. La valeur théorique 2 de ce rapport se trouvant entre ces limites, les expériences s'accordent parfaitement avec la théorie. Ici d'ailleurs, comme dans le cas des expériences faites avec les solutions alcalines d'hyposulfite de soude, et sans doute par les mêmes causes persévérantes (SECTION III), la valeur moyenne expérimentale de ce rapport, 2.02 est de quelque peu trop élevée. En second lieu, d'après la valeur calculée de l'erreur probable d'une seule expérience, 0.07, une moitié des valeurs données par la table pour le rapport $\frac{V - V_1}{T}$ doivent être comprises entre 2.09 et 1.95; et l'on trouve effectivement que, sur les dix-sept valeurs, il y en a neuf qui n'excèdent pas ces limites, et huit qui les excèdent. Les expériences, sur tous les points, satisfont donc à la théorie.

La solution d'hyposulfite de soude, primitivement neutre, se trouve être fortement acide après le passage de l'ozone. En considérant que l'acide ainsi formé pouvait être de nature à exercer quelque influence importante sur la réaction, je fis de nouvelles expériences avec des solutions rendues légèrement alcalines par du carbonate de soude. J'ai constaté que l'influence d'un grand excès de carbonate de soude est de réduire l'oxydation à tel point qu'avec une solution fortement alcaline la contraction est seulement la moitié de ce qu'elle est avec une solution neutre. En conséquence, pour n'avoir dans la solution qu'un léger excès d'alcali, j'ai déterminé par titration la quantité de carbonate de soude nécessaire pour rendre la solution neutre après le passage du gaz, et j'ai ajouté à la solution employée dans les expériences deux ou trois fois cette quantité. La solution ainsi préparée restait suffisamment alcaline pendant l'expérience, sans réduire, comme on le verra, l'oxydation effectuée par le gaz électrisé. Les solutions qui seront dites légèrement alcalines seront celles qui auront reçu une telle quantité de carbonate de soude. C'est ainsi qu'ont été conduites les expériences suivantes :

Expériences avec des solutions légèrement alcalines d'hyposulfite de soude.

TEMPÉRATURE	FORCE de la SOLUTION	T	V	V_1	$V - V_1$	$\frac{V - V_1}{T}$
0°.....	0.05	1.60	87.34	83.96	3.38	2.09
16°.....	0.50	13.41	272.31	243.93	28.38	2.10
0°.....	0.94	12 95	274.11	250.49	23.62	1.82
0°.....	....	12.95	273.89	249.31	24.58	1.90
16°.....	0.85	13.81	272.50	243.69	28.81	2.13
0°.....	1.75	9.79	274.75	254.44	20.31	2.07
0°.....	....	9.79	274.66	254.12	20.54	2.10
14°.5.....	....	10.52	274.92	255.89	20.03	1.90
15°.....	....	13.81	273.63	245.18	28.45	2.06
15°.....	....	13.81	272.88	244.95	27.93	2.02
						Moyenne = 2°°.02

La table suivante a pour objet le calcul des erreurs; elle contient donc les différences entre les valeurs de $\frac{V - V_1}{T}$ et la valeur moyenne trouvée, ainsi que les carrés de ces différences.

$\frac{V - V_1}{T}$	DIFFÉRENCES de la VALEUR MOYENNE	CARRÉS des DIFFÉRENCES
2.09	+ 0.07	0.0049
2.10	+ 0.08	0.0064
1.82	— 0.2	0.04
1.90	— 0.12	0.0144
2.13	+ 0.11	0.0121
2.07	+ 0.05	0.0025
2.10	+ 0 08	0.0064
1.90	— 0.12	0.0144
2.06	+ 0.04	0 0016
2.02	0.00	0.0000
Moyenne = 2cc.02		Somme = 0.1027

Comme il y a dix expériences, nous avons :

Erreur probable du résultat $= 0.6745 \sqrt{\frac{0.1027}{10 \times 9}} = 0^{cc}.023.$

Erreur probable d'une seule expérience $= \sqrt{10} \times$ l'erreur probable du résultat $= \sqrt{10} \times 0.023 = 0^{cc}.07.$

Il y a donc, d'après ces expériences, égalité de chances pour que la vraie valeur du rapport $\frac{V - V_1}{T}$ tombe entre 2.00 et 2.04.

L'erreur probable d'une seule expérience étant 0.07, une moitié des valeurs trouvées devraient, suivant la théorie, être comprises entre 1 95 et 2.09. Dans le fait, il y en a quatre entre ces limites et six en dehors.

Précédemment, je n'avais rejeté aucune valeur expérimentale, comme trop peu digne de confiance; mais, dans les expériences faites avec la solution légèrement alcaline d'hyposulfite de soude, j'en ai supprimé sept successivement à la même époque qui donnaient des valeurs dont la moyenne surpassait considérablement celle des expériences ci-dessus, sans que j'aie pu en reconnaître précisément la cause, mais probablement par suite de quelque dérangement dans l'appareil de mesure. J'ai donc pensé que je ne devais pas accorder de crédit à ces sept expériences, mais comme cependant il n'est pas sans importance de savoir s'il pouvait se produire parfois une contraction définie plus grande que celle des expériences précédentes, explicable sans l'hypothèse de causes purement accidentelles, il me paraît opportun de signaler le fait et d'en rapporter les circonstances dans la table suivante, qui donne les détails de ces sept observations.

TEMPÉRATURE	FORCE de la SOLUTION	T	V	V_1	$V - V_1$	$\frac{V - V_1}{T}$
16 degrés.	1.75	8.37	270.29	250.99	19.30	2.30
16 —	....	5.82	272.18	259.66	12.52	2.15
16 —	....	5.82	271.89	259.03	12.86	2.21
17 —	....	13.44	274.01	245.89	28.12	2.09
17 —	....	9.44	275.84	253.23	22.61	2 39
18 —	....	5.42	271.04	259.00	12.04	2.20
17 —	....	4.92	273.13	262.17	10.96	2.22
						Moyenne = 2cc.22

On remarquera que, non-seulement la valeur moyenne 2.22 de ces expériences est beaucoup plus forte que la moyenne 2.02 des expériences précédentes, mais que chacune des sept valeurs surpasse cette dernière moyenne. Comme je m'étais efforcé d'opérer exactement de la même manière sur les deux groupes, l'accord du résultat du premier groupe avec celui que j'avais obtenu en employant l'hyposulfite neutre de soude me confirme dans la pensée que l'anomalie est due entièrement à l'influence de quelque cause accidentelle inconnue, particulière aux expériences du dernier groupe.

Je dirai maintenant que j'ai répété les expériences de Soret (1), c'est-à-dire que j'ai passé le gaz électrisé à travers une bulbe d'huile de térébenthine, mesurant le volume avant et après l'expérience, à la manière ordinaire; je tenais compte de la tension de la vapeur de cette huile dans le calcul du volume du gaz dans l'aspirateur après l'expérience, ayant eu soin d'en saturer le gaz. Mon expérience, cependant, n'a pas été une simple répétition de celle de Soret; elle en diffère, non-seulement par la méthode pour mesurer le gaz, mais aussi par les conditions du gaz lui-même, le gaz employé par Soret étant de l'ozone obtenu par électrolyse, et ses expériences étant toujours faites sur un gaz humide.

Il était important de reconnaître si un changement de volume se produirait dans de l'oxygène pur, lorsqu'une pipette de ce gaz traverserait une bulbe d'huile de térébenthine. Voici quels furent les résultats de trois expériences qui eurent pour objet de résoudre cette question ; les trois pipettes d'oxygène furent passées successivement à travers la même huile de térébenthine, à la température de 9 degrés.

V	V_1	$V - V_1$
282.33	282.09	+ 0.24
282.00	282.14	— 0.14
282.13	282.12	+ 0.01

Les différences données par la troisième colonne sont relativement très-petites et à peine appréciables. Nous pouvons en conclure que, dans les expériences suivantes, il n'y aura que de très-faibles erreurs provenant de l'oxydation de l'huile de térébenthine.

Dans les deux premières expériences relatées par la table ci-dessous, le gaz était rendu humide avant son passage dans l'huile de térébenthine; dans les autres, le gaz était sec, comme à l'ordinaire.

Expériences avec l'huile de térébenthine.

TEMPÉRATURE	T	V	V_1	$V - V_1$	$\frac{V - V_1}{T}$
11 degrés.	14.29	281.27	251.24	30.03	2.09
11 —	14.29	281.16	254.16	27.00	1.88
0 —	13.93	280.85	250.60	30.25	2.17
0 —	13.93	280.55	252.57	27.98	2.01
10 —	14.22	280.14	251.04	29.10	2.04
10 —	14.22	279.74	253.39	26.35	1.85
0 —	9.16	282.45	263.52	18.93	2.06
0 —	9.16	282.35	262.95	19.40	2.11
					Moyenne = 2°°.02

La table suivante donne les différences du résultat moyen et les carrés de ces différences :

(1) *Annales de chimie*, 4e série, t. VII, p. 113.

$\frac{V - V_1}{T}$	DIFFÉRENCES du RÉSULTAT MOYEN	CARRÉS des DIFFÉRENCES
2.09	+ 0.07	0.0049
1.88	— 0 14	0.0196
2.17	+ 0.15	0.0225
2.01	— 0.01	0.0001
2.04	+ 0.02	0.0004
1.85	— 0.17	0.0289
2.06	+ 0.04	0.0016
2.11	+ 0.09	0.0081
Moyenne = 2ᵉᵉ.02		Somme = 0.0861

Il y a huit expériences; donc

L'erreur probable du résultat $= 0.6745 \sqrt{\frac{0.0861}{8 \times 7}} = 0^{ee}.03.$

L'erreur probable d'une seule expérience $= \sqrt{8} \times$ l'erreur probable du résultat $= \sqrt{8} \times 0.03 = 0^{ee}.08.$

Ces expériences s'accordent avec la théorie; car, en vertu de la première conséquence du calcul, la vraie valeur du rapport $\frac{V - V_1}{T}$ doit être comprise entre 1.99 et 2.05.

D'une autre part, d'après l'erreur probable d'une seule expérience, une moitié des huit valeurs trouvées doivent être comprises entre 1.94 et 2.10; or, on voit qu'il y en a quatre dans ces limites, et quatre en dehors des mêmes limites.

Nous avons pu suffisamment apprécier la valeur de l'oxydation effectuée dans le cas des contractions, qui étaient considérées dans la SECTION III (où la contraction est égale au titre du gaz), par une détermination expérimentale de l'oxydation effectuée avec l'acide hydriodique, oxydation exactement représentée par une quantité d'oxygène égale à celle qui disparaît par la contraction dans le cas de l'hyposulfite fortement alcalin, en même temps que le titre du gaz. Désirant poursuivre cette question dans la classe des contractions qui sont l'objet de la présente section, j'ai fait diverses expériences avec le protochlorure d'étain, substance avec laquelle l'oxydation effectuée et le changement de volume du gaz peuvent être déterminés très-approximativement. Ces expériences, toutefois, ne laissent pas de présenter certaines difficultés provenant, d'une part, de la facilité avec laquelle le protochlorure d'étain s'empare de l'oxygène, et de circonstances variables (telles que la force de la solution et la vitesse du passage du gaz) qui influencent l'oxydation et affectent le résultat de diverses manières; et, d'une autre part, de ce fait que les oxydations effectuées respectivement par l'ozone et par l'oxygène qui lui est associé ont entre elles, très-probablement, une certaine connexion due à cette remarquable oxydation induite signalée par F. Kessler (1), et aussi par Lenssen et Lœwenthal (2), et que ces chimistes ont spécialement étudiée dans le cas de l'oxydation du protochlorure d'étain par les acides chromique et permanganique, de sorte que la correction de l'oxydation effectuée par l'oxygène associé ne peut plus se faire simplement sur le principe appliqué dans le cas de l'acide hydriodique. Cependant, si l'on opère avec des solutions très-diluées, l'influence de ces causes d'erreurs peut être, sinon complétement neutralisée, du moins considérablement réduite; et les expériences suivantes démontrent aussi l'oxydation qui s'effectue dans les cas où la contraction est égale au double du titre du gaz.

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. XCVI, p. 332.

(2) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXVI, p. 193. — *Jahresbericht*, 1862, p. 38.

Il résulte des trois expériences suivantes, que lorsqu'un gaz électrisé a traversé une solution acide de protochlorure d'étain, l'oxydation totale qui a lieu est la somme des oxydations qui sont dues au titre du gaz et à un volume d'oxygène égal à la contraction qui s'est produite dans l'expérience.

L'oxydation du protochlorure d'étain fut déterminée en introduisant une quantité de la solution d'étain égale à celle qui devait être employée pour l'expérience, dans une quantité mesurée d'une solution normale d'iode plus grande que celle qui était nécessaire pour effectuer l'oxydation de l'étain. L'excès d'iode fut estimé avec une solution normale d'hyposulfite de soude. Une semblable estimation fut faite après l'expérience ; et d'après la différence des quantités d'hyposulfite employées dans les deux cas, l'oxydation effectuée dans la solution d'étain fut calculée en centimètres cubes d'oxygène.

Le volume du gaz avant l'expérience avait été mesuré dans une petite pipette à gaz ; le gaz, après l'expérience, fut recueilli et mesuré dans un récipient gradué ordinaire.

Dans la table ci-dessous, S est l'oxydation effectuée dans le protochlorure d'étain, déterminée expérimentalement ; T, V, V_1, ont leurs significations précédentes.

T	V	V_1	$V - V_1$	S	$\frac{V - V_1}{T}$	$\frac{S}{T}$
3.86	90.40	80.02	10.38	15.31	2.69	3.93
3.24	89.24	81.30	7.94	11.75	2.45	3.63
2.92	88.37	80.25	8.12	11.09	2.78	3.78

Si les résultats expérimentaux étaient parfaitement conformes aux vues qui viennent d'être indiquées, nous devrions avoir $\frac{S}{T} = 1 + \frac{V - V_1}{T}$, ce qui se trouve exact dans la troisième expérience.

De même, si nous retranchons le titre de l'oxydation totale, la différence devra représenter l'oxydation due au gaz qui disparaît dans la contraction, et le rapport de cette différence à la contraction donnera la densité de ce gaz comparée avec la densité de l'oxygène. Désignant cette quantité par Δ, nous avons dans les trois expériences, respectivement :

$$(1) \quad \Delta = \frac{11.45}{10.38} = 1.10.$$

$$(2) \quad \Delta = \frac{8.51}{7.94} = 1.07.$$

$$(3) \quad \Delta = \frac{8.17}{8.12} = 1.00.$$

Nous pouvons conclure de ces expériences que, par l'oxydation de la solution de protochlorure d'étain, rien n'est enlevé au gaz électrisé, à l'exception de la quantité d'oxygène estimée dans le titre du gaz et d'un certain volume de gaz ayant la densité et les propriétés de l'oxygène.

Dans les deux expériences suivantes, je me suis proposé d'obtenir, séparément l'une de l'autre, les oxydations effectuées par l'ozone et par l'oxygène qui lui est associé. J'y suis parvenu en faisant le gaz, privé de l'ozone par son passage dans la bulbe de protochlorure d'étain, traverser une seconde bulbe de la même solution, dans laquelle l'oxydation était ensuite estimée. Cette oxydation, dans la seconde bulbe, était considérée comme la mesure de l'oxydation effectuée par l'oxygène associé à l'ozone, et la différence entre les oxydations effectuées dans les deux bulbes représentait la véritable oxydation due seulement à l'ozone. Dans cette manière d'opérer, les deux oxydations s'effectuaient dans des circonstances absolument semblables quant à la température et à la vitesse du passage du gaz, et se trouvaient ainsi rigoureusement comparables.

Avant l'expérience, l'oxygène nécessaire pour effectuer l'oxydation complète de la bulbe de protochlorure d'étain avait été estimé par l'introduction d'une bulbe de la solution dans

une quantité mesurée d'hypochlorite de soude, dont on avait préalablement déterminé la valeur oxydante en effectuant sa décomposition par une solution acide d'iodure de potassium, et ensuite estimant l'iode formé au moyen d'une solution normale d'hyposulfite de soude. Une solution d'iodure de potassium fut ajoutée à la solution d'hypochlorite de soude avant l'addition du protochlorure d'étain. La bulbe de protochlorure d'étain fut alors introduite dans la solution, qui fut immédiatement acidifiée d'acide hydrochlorique, et l'iode fut estimé comme précédemment. L'expérience étant terminée, on en fit une semblable avec chacune des deux bulbes de protochlorure d'étain qui y avaient été employées ; l'oxydation effectuée fut calculée, comme dans la première méthode, d'après la différence entre les deux titrations. La nouvelle méthode donne de bons résultats, au point de vue de l'exactitude. La contraction ne fut pas estimée.

Les expériences furent faites à 0 degré. La force du protochlorure d'étain est donnée dans la première colonne ; Q est l'oxydation dans la seconde bulbe ; S—Q est l'oxydation attribuée à l'ozone, et $\frac{S-Q}{T}$, donné par la dernière colonne, est le rapport de cette oxydation au titre du gaz.

FORCE de la SOLUTION	T	S	Q	S — Q.	$\frac{S-Q}{T}$
3.78	8.98	30.95	1.28	29.67	3.3
7.07	8.98	37.36	7.06	30.3	3.37

Il est à remarquer que, dans la seconde expérience, la force de la solution est à peu près double de ce qu'elle est dans la première, et que l'oxydation due au passage de l'oxygène associé, c'est-à-dire l'oxydation Q dans la seconde bulbe, s'en trouve tellement augmentée qu'elle est égale à près de six fois sa valeur dans la première expérience. Cependant, après la correction, le nombre qui représente l'oxydation due à l'ozone est presque le même dans les deux expériences ; et cette oxydation ainsi calculée approche beaucoup d'être égale à trois fois le titre du gaz. Cette identité de résultats de ces expériences confirme les principes sur lesquels elles sont fondées.

Les deux expériences suivantes furent faites avec une solution extrêmement diluée de protochlorure d'étain, sur laquelle, dans les circonstances des opérations, l'oxygène pur n'avait que très-peu d'action. Dans la seconde expérience, la solution était si diluée qu'une portion assez considérable de l'ozone passait sans altération. Pour l'estimation de la quantité d'ozone qui oxydait l'étain, le gaz qui avait passé par la bulbe de protochlorure d'étain traversait une bulbe d'iodure neutre de potassium, dans laquelle l'ozone qui avait échappé à l'action désoxydante du sel d'étain était arrêté et estimé.

Dans ces expériences, la contraction, aussi bien que l'oxydation, furent estimées avec les résultats suivants :

FORCE de la SOLUTION	T	V	S	T_1	V_1	$T - T_1$	$V - V_1$	$\frac{V-V_1}{T-T_1}$	$\frac{S}{T-T_1}$
0.96	8.15	269.55	25.41	0.00	251.69	8.15	17.86	2.19	3.12
0.7	8.15	268.92	19.83	1.68	253.85	6.47	15.07	2.33	3.07

Ainsi, nous sommes conduits par deux méthodes d'expériences complétement indépendantes à une même conclusion, savoir : que lorsqu'un courant d'oxygène électrisé a traversé une solution de protochlorure d'étain, la quantité d'oxydation effectuée dans cette solution

par l'ozone contenu dans le gaz est triple de celle qui est effectuée par le titre de ce gaz; et qu'en outre le gaz subit une diminution de volume égale à l'espace occupé, dans des conditions normales, par une quantité d'oxygène égale au double du titre.

Si les résultats expérimentaux s'accordaient parfaitement avec la théorie, nous aurions :

$$\frac{S}{T - T_1} = 1 + \frac{V - V_1}{T - T_1}.$$

Nous avons aussi pour la valeur de Δ, la densité du gaz absorbé comparée avec la densité de l'oxygène, après la soustraction du titre, dans ces deux expériences :

$$\Delta = \frac{S - (T - T_1)}{V - V_1};$$

$$(1)\quad \Delta = \frac{17.26}{17.86} = 0.97,$$

$$(2)\quad \Delta = \frac{13.37}{15.07} = 0.88,$$

tandis que, théoriquement, on a $\Delta = 1$.

L'exactitude des résultats numériques de pareilles expériences dépend de l'heureuse exécution d'au moins cinq opérations indépendantes, dont chacune dépend elle-même de plusieurs autres. Un succès parfait est difficile, et nous ne pouvons être surpris de trouver quelque divergence entre les résultats expérimentaux et ceux qu'indique la théorie.

Les expériences relatées dans ces trois dernières sections constituent un corps d'informations exactes sur les propriétés chimiques de l'ozone, qui pourra servir, j'ose l'espérer, à faire sortir enfin cette importante question du terrain vague des conceptions arbitraires, et la faire entrer dans le domaine positif de la science. Il nous reste seulement à considérer qu'elle peut être la portée de ces faits dans la théorie du sujet.

Nous pouvons d'abord remarquer que, dans tout ce système d'expériences, on n'aperçoit rien qui puisse justifier l'opinion de l'existence, dans le gaz électrisé, de quelque « poids simple » autre que le « poids simple ξ » (1), et que l'hypothèse d'Andrews et Tait sur la décomposition de l'oxygène par la décharge électrique n'y trouve nulle part un point d'appui. En conséquence, j'admettrai que l'unité d'ozone est constituée par la réunion d'un certain nombre de ces « poids simples ξ; » et comme une diminution de volume se produit toutes les fois que l'oxygène est soumis à l'action de l'électricité, de plus, je ferai l'assertion que, l'unité d'oxygène étant symbolisée par ξ^2, l'ozone est quelque forme plus dense d'oxygène, à laquelle on peut assigner le symbole ξ^{2+n}, n étant un nombre entier et positif. Cela posé, si l'on désigne par la notation $[\xi]$ le symbole de ce « poids simple » ξ qui est transporté à la substance oxydée dans les diverses oxydations effectuées par l'ozone, le résultat du système total d'expériences peut être exprimé, en ce qui concerne la distribution de la substance de l'unité d'ozone dans ces réactions, par l'équation

$$\left(p + q\right) \xi^{2+n} = q\,\xi^2 + \left(p\,(2 + n) + qn\right)\left[\xi\right],$$

où p, q, n, sont des nombres entiers positifs, $p + q$ le nombre des unités d'ozone qui ont une action effective dans la réaction, q le nombre d'unités d'oxygène formées, et $p\,(2 + n) + q\,n$ le nombre de « poids simples » $[\xi]$ transportés.

Donc, si T désigne le titre du gaz, comme précédemment, $V - V_1$ la contraction, S l'oxydation ; si $R = \frac{V - V_1}{T}$, et $r = \frac{S}{T}$, en remarquant que $T = \frac{(p + q)\,n}{2}$, nous aurons :

$$R = \frac{2p}{(p + q)\,n}, \text{ et } r = \frac{p\,(2 + n) + q\,n}{(p + q)\,n} = R + 1.$$

Si maintenant nous revenons sur nos expériences, en les examinant nous reconnaîtrons qu'il s'y présente quatre cas.

---

(1) *Philosophical Transactions*, 1866, pp. 792, 805, 810. — *Journ. Chem. Soc.*, 1868, t. VI, p. 367.

1er Cas. $R = 0, r = 1.$

$p = o$; l'équation devient

$$\xi^{2+n} = \xi^2 + n\left[\xi\right].$$

Dans ce premier cas, le volume du gaz ne subit pas de diminution. Nous en voyons des exemples dans les diverses expériences de la Section II, — notamment dans l'oxydation de l'iodure neutre de potassium, dans l'oxydation du protochlorure et du protosulfate de fer et autres phénomènes semblables. Ces expériences ne jettent aucune lumière sur la valeur de n, et toute présomption qu'on chercherait à en tirer pour cette valeur serait purement spéculative et conjecturale.

2e Cas. $R = 1, r = 2,$

$$p\left(2 - n\right) = qn.$$

Des exemples de cette classe sont fournis par la Section III, tels que l'oxydation de l'acide hydriodique, l'oxydation de la solution fortement alcaline d'hyposulfite de soude et du pentasulfure de baryum.

Nous pouvons faire deux hypothèses sur la valeur de n :

1re *hypothèse*. $n = 1, p = q$, d'où

$$2\xi^3 = \xi^2 + 4\left[\xi\right];$$

2e *hypothèse*. $n = 2, q = o$, d'où

$$\xi^4 = 4\left[\xi\right].$$

En vertu de la première hypothèse, la densité de l'ozone égale une fois et demie celle de l'oxygène, et, en vertu de la seconde, la densité de l'ozone est double de celle de l'oxygène. Les expériences sont parfaitement compatibles avec l'une ou l'autre de ces hypothèses, et les deux hypothèses sont également admissibles.

3e Cas. $R = \frac{3}{2}, r = \frac{5}{2},$

$$p\left(4 - 3n\right) = 3qn.$$

Les expériences faites soit avec l'acide hydriodique, à 0 degré, soit avec l'hydrosulfure de sodium, dans la Section III, se rapportent à ce cas. Une seule hypothèse est possible, savoir :

Hypothèse. $n = 1, p = 3q$; d'où

$$4\xi^3 = \xi^2 + 10\left[\xi\right].$$

4e Cas. $R = 2, r = 3,$

$$p\left(1 - n\right) = qn.$$

Les expériences de la Section IV, — notamment l'oxydation des solutions neutres ou légèrement alcalines d'hyposulfite de soude, l'oxydation de l'huile de térébenthine et du protochlorure d'étain, sont des exemples de cette classe.

L'hypothèse suivante est la seule possible :

Hypothèse. $n = 1, q = o$; d'où

$$\xi^3 = 3\left[\xi\right].$$

Donc, l'hypothèse que l'unité d'ozone est constituée par trois « poids simples » ξ, est à la fois nécessaire et suffisante pour l'explication du système total de phénomènes, et aucune autre hypothèse de cet ordre n'est admissible.

LA CHIMIE DES CORPS ORGANISÉS OU CHIMIE PHYSIOLOGIQUE.

Par M. Ch. Blondeau.

Il y a une dizaine d'années, nous fîmes paraître dans le *Moniteur scientifique* de M. Quesneville, une série d'articles sous le titre de *Chimie mycodermique*, dans lesquels nous cherchâmes à déterminer la nature des modifications que font subir aux substances organiques les végétations cryptogamiques ou mycodermes, qui se développent à leur surface, et que nous considérions déjà comme des ferments, capables d'en changer la nature. Quelques savants qui s'intéressaient à la question que nous nous proposions de traiter, et qui en comprenaient toute l'importance, nous firent l'observation qu'il aurait été préférable de donner à la série de nos travaux le titre de *Chimie physiologique*, puisque nous avions pour but de faire connaître les transformations qu'éprouvent les corps organisés sous l'influence de la force vitale. Si nous ne nous rendîmes pas alors à leurs avis, c'est qu'à cette époque nous n'avions pas constaté que toutes les réactions qui s'accomplissent dans les êtres vivants, que tous les changements qui s'y produisent, pouvaient être attribués à la même cause que celle qui modifie les substances qui tirent leur origine des êtres organisés. Aujourd'hui que nous avons reconnu que c'est à l'action de ferments, prenant naissance dans l'économie, que sont dues les modifications incessantes qu'on y observe, nous ne sommes plus retenus par les mêmes scrupules, et nous désignons sous le nom de *Chimie physiologique* cette partie de la science encore peu explorée, dans laquelle on cherche à rendre compte des modifications qui s'opèrent dans un corps organisé depuis le moment de sa naissance jusqu'à sa mort. Cette étude, dont on a voulu faire à tort un chapitre spécial de la chimie minérale, encore bien que la force de l'affinité ne paraisse jouer qu'un rôle très-secondaire dans la chimie des corps organisés, où tout se passe, ainsi que nous nous proposons de le démontrer, sous l'influence de ferments, qui sont eux-mêmes produits par des corps organisés.

Suivant nous, la chimie physiologique constitue une science toute nouvelle, et qui offre aux savants un vaste champ d'études, dans lequel ils pourront faire de brillantes découvertes. En effet, quand on connaît la cause des phénomènes, il devient plus facile d'interpréter les modifications qui se produisent lorsqu'on fait varier les conditions dans lesquelles elles se sont manifestées à nos regards. Lors donc que l'on connaîtra bien la nature et l'espèce de ferments qui sont susceptibles de produire une réaction déterminée, on pourra, en introduisant ces ferments dans un milieu organisé, y faire naître la réaction que l'on avait vue se produire dans des conditions dont on est parvenu à préciser la nature.

La médecine et la physiologie pourront trouver dans cette nouvelle branche de la science ouverte à nos investigations des ressources inespérées, car, pour parvenir à rétablir la force vitale compromise par l'action d'un ferment particulier, il suffira, dans la plupart des cas, de faire intervenir l'action d'un autre ferment capable de paralyser les effets du premier, et qui pourra servir ainsi à rétablir l'organisme dans son état normal.

Mais indépendamment des services que la chimie des corps organisés est appelée à rendre à l'humanité, son étude considérée seulement au point de vue spéculatif, présente encore un vif intérêt, car elle nous apprend qu'il existe deux mondes dans lesquels tout diffère, le monde de la matière organisée et le monde de la matière inerte. Dans l'un tout s'accomplit sous l'influence de la vie, dans l'autre tout s'agite sous l'impulsion de la pesanteur. Entre ces deux mondes, il y a un rapport qui s'établit par l'intermédiaire du règne végétal, mais, en dehors de ce point de contact, il y a des différences qui s'accentuent d'une manière très-tranchée, principalement dans la nature des réactions auxquelles donnent naissance les corps organisés. Faire ressortir ces dissemblances, restituer à la vie ce qui lui appartient exclusivement, c'est-à-dire le domaine dans lequel elle exerce son action, faire connaître la puissance qu'elle y développe, les produits qu'elle y engendre, faire voir qu'elle est aussi variée dans ses métamorphoses que la chimie minérale dans ses combinaisons : tel est le but que nous

nous sommes proposé dans cette étude, que l'on ne doit considérer que comme un trait de plus ajouté au tableau que nous cherchons à esquisser depuis longtemps, et qui n'est autre que le tableau de la nature organisée.

La chimie minérale pénètre, on peut le dire, dans les profondeurs de la matière, mais la chimie physiologique dévoile les mystères de l'organisation, et elle a à son service la force vitale qui possède la faculté d'organiser la matière, et de donner naissance à tous les êtres qui peuplent la surface de la terre. Si l'une désorganise, l'autre organise, et dans ce rôle opposé qui leur a été dévolu, dans le but de maintenir l'harmonie de l'univers, chacune développe la même énergie, la même activité, la même puissance. Ce sont des forces perpétuellement en lutte qui se combattent toujours sans jamais se neutraliser. Les êtres organisés pendant le cours de leur existence élaborent la matière minérale, et forment des composés divers aussi intéressants à étudier sous le rapport de leur composition que sous le rapport des procédés mis en œuvre pour les produire, et l'étude des transformations par lesquelles passe la matière organisée, présente au moins autant d'intérêt que celle qui consiste à rechercher quelles sont les conditions dans lesquelles il faut se placer pour déterminer les combinaisons et les décompositions que l'on peut faire naître au sein de la matière inorganique.

C'est donc de cette partie de la science que nous allons nous occuper, et nous chercherons à faire voir que tout en elle diffère de la chimie minérale; non-seulement sous le rapport des substances engendrées, mais encore par les moyens mis en œuvre pour les obtenir. C'est dans cette circonstance que nous verrons intervenir comme un agent chimique des plus énergiques, la force vitale qui joue dans les transformations qu'éprouve la matière organisée, un rôle presque exclusif et qui remplace l'affinité, la seule force que reconnaisse et utilise la chimie minérale.

En parcourant la série innombrable de corps qui prennent naissance au moyen d'un nombre très-limité d'éléments, sous l'impulsion de la force vitale, et le nombre non moins considérable de décompositions qu'elle sait produire, on serait tenté de regarder avec pitié nos laboratoires dans lesquels rien ne peut être obtenu qu'avec les plus grands efforts, et en mettant à contribution les agents les plus énergiques, tels que la chaleur la plus intense, les acides les plus forts, pour obtenir souvent les effets les plus insignifiants, tandis que dans les êtres organisés, les métamorphoses les plus curieuses et les plus importantes se produisent sans peine, sans exiger l'emploi de tous ces moyens que nous venons de signaler et que la nature dédaigne, parce qu'elle n'en a pas besoin pour accomplir son œuvre.

C'est ce travail silencieux et en même temps si fécond, ce sont ces procédés en apparence si simples et en réalité si puissants, qu'il s'agit de saisir et d'interpréter, c'est en un mot dans le laboratoire de la nature qu'il nous faut pénétrer si nous voulons arriver à l'intelligence complète des œuvres de la création.

Malgré les progrès rapides qu'a faits la chimie organique dans ces dernières années, on est surpris des lacunes énormes qu'elle présente lorsqu'on envisage le but auquel elle a la prétention d'atteindre, c'est à dire à l'interprétation du problème fondamental de la vie. On ne doit pas s'étonner d'un pareil résultat lorsqu'on songe que toutes les sciencee ont un objet bien défini, un chemin tout tracé, et qui doit les conduire à un but déterminé à l'avance. Mais il n'en est plus ainsi lorsqu'on applique les ressources dont la science dispose, à la recherche des secrets et à l'interprétation des mystères qui recouvrent encore tout ce qui se rattache à cette force inconnue dans son essence et que l'on nomme la vie. Cependant il ne faudrait pas croire que tous les efforts qui ont été tentés dans cette voie aient été infructueux, et les recherches de M. Berthelot suffisent à prouver que si le but n'est pas atteint, la voie est ouverte et que les savants peuvent sans crainte s'y engager.

Alors qu'on ne s'occupait que des composés de la chimie inorganique, une question s'imposait à l'attention des chimistes, question longtemps agitée, et qui n'a reçu une solution définitive que dans le cas où il s'agit des composés qu'étudie la chimie minérale. On s'était demandé si les combinaisons que sont susceptibles de contracter entre eux les corps simples, sont réglées par des lois fixes et invariables, ou bien si elles ne doivent être considérées que comme des mélanges pouvant s'opérer en toutes proportions. Cette dernière opinion,

adoptée par notre savant chimiste Berthollet, fut combattue victorieusement par les chimistes anglais Dalton et Wollaston, lesquels parvinrent à établir que les corps se combinent entre eux en proportions définies, et qu'un même corps résulte toujours des mêmes éléments unis dans les mêmes proportions. Cette loi qui a été reconnue vraie pour tous les composés de la chimie minérale, se trouve en défaut lorsqu'on veut l'appliquer aux substances qui font partie de celles dont s'occupe la chimie des corps organisés.

La détermination de l'équivalent d'un corps ou des quantités en poids des substances qui se substituent les unes aux autres dans les combinaisons, ne présente aucune difficulté sérieuse quand il ne s'agit que des corps faisant partie de la chimie minérale; mais il en est tout autrement quand on opére sur des substances produites dans l'organisation. En effet, quand on veut déterminer l'équivalent d'un acide, on le fait entrer en combinaison avec une base dont l'équivalent est connu, et on constitue ainsi un sel neutre, bien défini, cristallisable, et d'après le poids de l'acide qui est entré dans la combinaison, on en déduit son équivalent. On opère d'une manière analogue quand c'est l'équivalent de la base que l'on cherche à déterminer. Mais quand le corps n'est ni acide ni basique, qu'il est neutre, et qu'on ne peut le faire entrer dans aucune combinaison, quand il est volatil, on peut encore déterminer son équivalent, que l'on obtient en volume. Mais quand le corps est neutre et qu'il n'est susceptible ni de cristalliser ni de se volatiliser sans décomposition, ce qui est le cas de presque toutes les substances organisées, il devient impossible de déterminer son équivalent, et c'est là un grave inconvénient qui s'oppose à la définition exacte de ces substances, et qui prouve en même temps que les composés formés sous l'influence de la vie ne sont pas soumis aux mêmes lois que les corps qui sont le sujet de l'étude de la chimie organique.

A la vérité, on est parvenu à extraire des corps organisés certaines substances que l'on a nommées *principes immédiats*, dont quelques-unes possèdent des propriétés acides ou basiques, et qui sont susceptibles de former des espèces de sels capables de cristalliser, tandis que d'autres peuvent se volatiliser, et dans ces cas on peut encore déterminer leur équivalent. Mais ces substances ne sont pas les matières premières qui entrent directement dans la composition des êtres organisés, ce sont généralement le produit de ces êtres, et ces substances diffèrent complétement par leurs propriétés de celles qui font partie de leurs organes. Ainsi l'urée que l'on considère comme un principe immédiat, diffère sous tous les rapports de l'albumine que l'on doit considérer comme une de ces substances nécessaires à l'organisation.

Du reste, la distinction entre ce que l'on nomme *principes immédiats* et les corps que nous nommons *principes organisés* n'est pas encore bien établie, encore bien que l'étude de ces différentes substances ait été faite avec beaucoup plus de soin que par le passé. Jusqu'à la fin du siècle dernier on a confondu les principes immédiats avec les substances qui forment la base des tissus végétaux et animaux, et on peut dire que cette confusion existe encore dans la science actuelle. Ainsi Fourcroy, dans sa *Philosophie chimique*, donne comme principes constituants des végétaux les substances suivantes : la sève, le muqueux, le sucre, l'albumine, l'extractif, l'amidon, le tannin, le glutineux, la matière colorante, l'huile fixe, la cire, l'huile volatile, le camphre, la résine, la gomme-résine, le baume, le caoutchouc, le ligneux, le salin. Et il ajoute : En séparant ces vingt genres de composés d'un végétal, on fait son analyse très-exacte.

Parmi toutes ces substances, nous n'en connaissons aujourd'hui qu'un fort petit nombre, qui sont des *principes immédiats;* quant aux autres ce sont des *principes organisés*, tels que l'amidon, le ligneux, ou l'albumine, ou bien encore des mélanges dans des proportions diverses de ces sortes de principes.

L'étude des principes immédiats ou des substances que l'on parvient à extraire des corps organisés a fait beaucoup de progrès dans ces dernières années, et les matières qu'on est ainsi parvenu à extraire à l'état de pureté, composent les matériaux de cette partie de la science que l'on nomme la chimie organique.

Pendant longtemps la science a admis une distinction fondamentale, au point de vue de la synthèse, entre les substances minérales et les principes immédiats organiques. Tandis qu'on parvient à composer les premières de toutes pièces en combinant les éléments que l'analyse y a reconnus, on admettait généralement que la formation des seconds ne dépendait pas seu-

lement du jeu des affinités, mais exigeait encore l'intervention de forces que l'homme n'a pas à sa disposition. Ainsi M. Gerhardt disait que la formation au sein des organismes vivants de ces subtances dans lesquelles les propriétés des corps simples qui les composent sont dissimulées, tenait à l'action de la force vitale, action opposée à l'affinité, en lutte continuelle avec cette dernière, que nous sommes habitués à considérer comme la cause première qui intervient pour produire des modifications dans la nature inorganique.

Les travaux de M. Berthelot ont eu au contraire pour but de prouver qu'on peut, à l'aide de la synthèse ordinaire, arriver à la formation complète des corps qui sont en quelque sorte les espèces les mieux caractérisées du monde organique. C'est ainsi que ce savant chimiste a pu remonter des carbures d'hydrogène, qui forment le point de départ des substances organiques, aux alcools, et par suite aux composés nombreux qui en dérivent; c'est même d'après les résultats obtenus ainsi qu'il a cru pouvoir dire : « La synthèse étend ainsi ses conquêtes, depuis les éléments jusqu'au domaine des substances les plus compliquées, sans qu'on puisse assigner de limite à ses progrès. En effet, si l'on envisage par la pensée la multitude presque infinie des corps organisés, depuis les corps que l'art sait reproduire, tels que les carbures, les alcools et leurs dérivés, jusqu'à ceux qui n'existent encore que dans la nature, tels que les matières sucrées et les principes azotés d'origine animale, on passe d'un terme à l'autre par des degrés insensibles, et l'on n'aperçoit plus de barrière absolue et tranchée que l'on puisse redouter avec quelque apparence de certitude de trouver infranchissable. »

D'après cela on serait conduit à penser que la chimie organique repose sur les mêmes bases que la chimie inorganique, et que la force de l'affinité, qui suffit à rendre compte des phénomènes qui se produisent dans cette dernière, peut également donner l'explication de ce qui se passe dans la première, et fournir une interprétation satisfaisante du mode de formation des principes immédiats dans les êtres vivants. L'analogie nous porterait en effet à croire que ces principes ne se forment que par suite des mêmes affinités, et qu'il n'y a pas besoin de faire intervenir une force hypothétique se rattachant à ce que l'on nomme la vie. Mais si nous examinons les propriétés des substances qui naissent sous l'influence de l'affinité chimique, nous ne tardons pas à reconnaître que tous ces corps ne possèdent pas les mêmes propriétés que celles qui sont les attributs des substances que nous avons désignées sous le nom de *principes organisés*, et qui sont l'albumine, la fécule, le gluten, la caséine, etc., lesquels ne sont pas susceptibles de cristalliser ni de se volatiliser, tandis qu'au contraire les substances qui dérivent de ces dernières possèdent ces propriétés, et qu'elles ont d'ailleurs été obtenues par des procédés tout à fait différents de ceux que la nature met en œuvre.

Examinons en effet la manière dont on procède lorsqu'on veut obtenir les principes immédiats par les moyens artificiels, et prenons pour exemple la formation de l'alcool que M. Berthelot parvient à fabriquer en déterminant la combinaison de l'hydrogène bicarboné et de l'eau, qui sont les éléments constituants de ce liquide. Pour parvenir à réunir ces deux substances, ce chimiste distingué, a dû les introduire dans un ballon, et faire intervenir les affinités si énergiques de l'acide sulfurique; il a fallu en outre imprimer au ballon un nombre très-considérable d'impulsions, car ce n'est que dans ces conditions que l'alcool prend naissance, par suite de l'affinité prédisposante de l'acide sulfurique pour ce liquide. De l'alcool se forme également dans l'organisme des animaux et des végétaux, mais combien est différent le procédé mis en œuvre par la nature pour obtenir ce corps. Lorsque de l'alcool se forme dans la pulpe des fruits, c'est que cette substance contient du sucre qui se change en alcool et acide carbonique, sous l'influence d'un ferment qui a la plus grande analogie avec la levure de bière, laquelle, comme nous le savons est une matière organisée, et dont le développement a besoin pour se produire d'opérer cette transformation dans laquelle n'intervient aucun autre agent que la force vitale. Quand de l'alcool se forme dans l'économie animale, c'est encore le sucre qui lui donne naissance, et qui éprouve cette transformation sous l'influence des globules sanguins, qui, dans cette circonstance, jouent le rôle de véritables ferments. Ainsi, d'un côté, nous voyons les affinités les plus énergiques mises en jeu pour produire une substance que la force vitale obtient sans effort, et par les procédés fort simples qu'elle a toujours à sa disposition, c'est-à-dire par l'action des ferments.

Du reste, M. Berthelot distingue fort bien les substances que l'art sait reproduire de celles que la nature est seule capable d'élaborer. Voici ce qu'il dit dans son *Traité de chimie synthétique* : « En proclamant notre impuissance absolue dans la production des matières organiques, deux choses avaient été confondues, la formation des substances chimiques dont l'ensemble constitue les êtres organisés, et la formation de ces organes eux-mêmes. Ce dernier probleme n'est point du domaine de la chimie. Jamais le chimiste ne prétendra former dans son laboratoire une feuille, un fruit, un muscle, un organe. Ce sont des questions qui relèvent de la physiologie, c'est à elle qu'il appartient d'en discuter les termes, de dévoiler les lois du développement des êtres vivants tout entiers sans lesquelles aucun organe isolé n'aurait sa raison d'être, ni le milieu nécessaire à sa formation. Mais ce que la chimie ne peut faire dans l'ordre de l'organisation, elle peut l'entreprendre dans la fabrication des substances renfermées dans les êtres vivants. Si la structure même des animaux et des végétaux échappe à ses applications, elle a le droit de prétendre à former les principes immédiats, c'est-à-dire les matériaux chimiques qui constituent les organes, indépendamment de la structure spéciale et en cellules, que ces matériaux affectent dans les animaux et les végétaux. Cette fonction même, et l'explication des métamorphoses pondérales que la matière éprouve dans les êtres vivants, constituent un champ assez vaste, assez beau, que la synthèse chimique doit revendiquer tout entier. »

M. Berthelot reconnaît donc la nécessité de faire intervenir la force vitale pour parvenir à expliquer la formation des organes, mais il pense que cette force reste inactive quand il s'agit de fabriquer les matériaux qu'elle met en œuvre, et que dans ce cas le jeu des affinités suffit pour rendre compte de ces formations. Qu'il nous soit permis de protester contre cette manière de voir qui suppose l'action de deux forces, là où l'intervention d'une seule suffit pour expliquer les phénomènes.

Oui, sans doute, M. Berthelot a fait une brillante découverte en constatant que certaines substances qui font partie de l'organisme, pouvaient être obtenues dans nos laboratoires, à l'aide des seules forces que la chimie ordinaire sait mettre en jeu; mais combien encore de substances échappent encore à ses ingénieux procédés. La fécule, le sucre, l'albumine, la caséine, ont résisté à tous les efforts qu'on a faits pour les obtenir, et encore bien qu'ils n'aient pas de structure particulière, on n'a pu les préparer par des procédés uniquement fondés sur le jeu des affinités chimiques. Même parmi celles qu'on est parvenu à reconstituer, il n'en est aucune qui n'ait exigé l'emploi de procédés tout autres que ceux que la nature emploie pour opérer ses combinaisons. On est donc forcé de le reconnaître, l'organisation fait usage de procédés particuliers en dehors de l'affinité chimique, pour déterminer la composition des substances qu'elle met en œuvre ; ce sont ces procédés qu'il s'agit de découvrir et dont les phénomènes qui se produisent dans les fermentations nous fournissent une première indication, que nous mettrons à profit pour parvenir à interpréter la formation des substances organisées. Depuis longtemps on avait, en quelque sorte, le pressentiment que les actions que l'on comprend sous cette dénomination, servaient de lien entre les phénomènes chimiques ordinaires et les phénomènes vitaux. Il y a, en effet, dans une fermentation une sorte de drame chimique, dans lequel la force vitale joue le premier rôle, et où on la voit occupée à composer et à décomposer diverses substances, tellement qu'on est allé jusqu'à dire que la vie n'était qu'une longue fermentation. Mais sans nous arrêter à ces vagues pressentiments, nous allons chercher si dans les organes vivants il se passe quelque chose que l'on puisse rapporter aux fermentations ordinaires.

Mais pour pouvoir bien comprendre comment les fermentations peuvent donner naissance aux diverses modifications que l'on observe dans la nature vivante, il faut commencer par bien définir ce qu'on entend par fermentation, et cela est d'autant plus nécessaire que jusqu'à ce jour on n'a émis que des idées inexactes à ce sujet. Le type au moyen duquel on a cherché à assigner les caractères qui peuvent servir à distinguer cette classe de phénomènes, est la fermentation ordinaire, la fermentation alcoolique, dans laquelle on n'a vu pendant longtemps que la décomposition spontanée d'une substance sucrée se transformant en alcool et en acide carbonique. Mais comme on eut bientôt compris que la matière inerte ne peut pas d'elle même entrer en mouvement, on a été conduit à rechercher sous quelles influences

le mouvement fermentescif pouvait se déterminer. Comme on eut l'occasion de constater, au moyen de l'observation microscopique, que dans les liquides qui entrent en fermentation il existe toujours de petits corps globuleux, on fut porté à penser que c'était à leur présence qu'étaient dus les changements qui se produisent dans le liquide, et pour cela on admit que ces petits corps jouissaient d'une propriété que l'on avait reconnue dans certains métaux, tels que le platine, lequel, réduit en lames minces ou en fils très tenus, possède la propriété de déterminer des combinaisons ou des décompositions, sans intervenir dans le phénomène autrement que par une action de présence. C'est ce mode d'action, dû à une *force catalytique*, que l'on attribua également aux globules du ferment, lesquels devinrent ainsi les agents de la décomposition du sucre et de sa transformation en alcool et acide carbonique. Mais on ne tarda pas à s'apercevoir que le phénomène de la fermentation était plus compliqué qu'il ne semblait à première vue. On reconnut en effet que les globules dont on avait constaté la présence dans les liquides susceptibles d'éprouver la fermentation alcoolique étaient organisés, et qu'en cette qualité ils donnaient naissance à des globulins, qui, en se développant au sein du liquide, acquéraient en peu de temps les dimensions de ceux qui leur avaient donné naissance, et pouvaient alors, comme ces derniers, concourir à l'acomplissement d'un phénomène au milieu duquel ils s'étaient formés. Plus tard MM. Turpin et Cagnard-Latour reconnurent que ces globules organisés étaient les germes d'un végétal particulier auquel ils donnèrent le nom de *Torula cerevisiæ*

Ce n'était pas le tout d'avoir reconnu que les liquides spontanément fermentescifs contiennent toujours dans leur intérieur des globules organisés auxquels on attribuait avec raison un rôle important dans les changements qui s'opèrent dans leur composition ; il fallait encore pouvoir expliquer comment s'opéraient ces changements. Ici les opinions ont beaucoup varié, et les uns ont dit : Les globules de ferment ont besoin pour se nourrir et par suite se multiplier, d'absorber du sucre qu'ils s'assimilent, et l'alcool et l'acide carbonique ne sont que des produits d'excrétions qu'ils rejettent au dehors pendant le cours de leur existence. Cette explication n'ayant pas paru satisfaisante, parce que la quantité de sucre décomposé était supérieure à celle qui était nécessaire à la nutrition des globules, on dut chercher une autre interprétation qui rendît mieux compte de la grande quantité d'acide carbonique dégagé pendant l'acte de la fermentation.

Nous avons également cherché à expliquer ce qui se passe dans cette opération, et nous avons cru reconnaître que ce n'est pas le sucre qui sert d'aliment aux globules, mais bien l'albumine qui doit toujours exister dans le liquide, pour que ces globules puissent s'y développer et le liquide entrer en fermentation. Mais ici se présente une difficulté. Si le sucre n'intervient pas dans l'alimentation des globules, comment se fait-il qu'il éprouve une décomposition qui le transforme en alcool et acide carbonique ? C'est dans cette circonstance que se manifeste la puissance chimique de la force vitale et les moyens variés qu'elle a à sa disposition, pour transformer les matières et les faire satisfaire aux besoins de l'être organisé qui a sans cesse recours à son action. Le ferment est un être *anaérobie*, c'est-à-dire qu'il ne peut croître et se développer qu'en l'absence de l'air, qui gênerait plutôt qu'il n'activerait les fonctions qu'il doit accomplir. C'est donc pour se soustraire à l'action de l'air et pour s'entourer d'une atmosphère d'acide carbonique, qu'il emprunte ce gaz au sucre, et pour décomposer cette substance, le globule de ferment met à profit la force chimique que tout être organisé a à sa disposition, pour parvenir à dédoubler le sucre en ses éléments. Le dédoublement du sucre qui a lieu dans cette circonstance n'a pas seulement pour but de constituer un milieu dans lequel le ferment puisse se développer, mais encore de produire une substance facilement combustible, laquelle en brûlant au contact de l'oxygène doit servir à produire la quantité de chaleur qui est nécessaire à l'existence des êtres.

Nous voyons que dans ce cas la fermentation est provoquée par le développement d'un être organisé, qui a besoin pour vivre de métamorphoser les corps avec lesquels il se trouve en rapport, en d'autres substances qu'il sait approprier aux besoin de son organisation. La fermentation envisagée à ce point de vue général peut donc être considérée comme : *le résultat des modifications que peuvent éprouver les substances organiques par le fait du développement d'un être organisé et vivant.* Dans le cas actuel nous voyons que la fermentation a pour but de

détruire la matière organisée et de la faire rentrer dans l'état de matière inerte, mais nous aurons occasion de voir que la force chimique, que les globules organisés ont à leur disposition, leur permet de constituer, au moyen de matériaux empruntés au règne minéral, les substances qui entrent dans la composition des êtres vivants.

Dès lors qu'on eut constaté que les globules organisés peuvent, par suite de leur développement, transformer les substances organiques en d'autres composés bien définis, on distingua autant de fermentations distinctes qu'il y avait de corps différents produits par cette opération. Ainsi on nomme *fermentation lactique* celle dans laquelle le sucre, au lieu de se dédoubler en alcool et acide carbonique, éprouve un simple changement isomérique et devient de l'acide lactique. De même on appela *fermentation butyrique* celle dans laquelle le sucre se change en cet acide. Ce sont des effets différents produits par une même cause, c'est-à-dire le développement d'un être organisé dans des circonstances qui ne sont pas identiques.

Mais, au milieu de toutes ces fermentations, celle qui nous a paru la plus intéressante à étudier, en raison des faits curieux qu'elle nous a présentés, c'est *la fermentation caséeuse ou adiposique*, ainsi nommée, parce qu'elle a pour résultat la transformation et le dédoublement du caséum en une matière grasse et une matière azotée, dont l'ensemble représente la constitution du caséum. C'est en raison même de son importance et de son analogie avec la fermentation alcoolique que nous croyons devoir rappeler les points qui ont particulièrement fixé notre attention.

Lorsqu'on fait coaguler le lait au moyen de la présure ou à l'aide d'un acide, dans le but d'en précipiter le caséum que l'on veut transformer en fromage, on entraîne dans cette précipitation des globules organisés qui se trouvent dans le lait, et qui jouent par rapport à ce liquide le même rôle que la levûre de bière à l'égard des liquides sucrés, c'est-à-dire qu'ils se comportent comme un ferment capable de faire éprouver au caséum la transformation la plus curieuse. Si, en effet, le caséum ainsi obtenu est porté dans des caves froides, humides et obscures, telles que celles qui existent naturellement à Roquefort, ces globules trouvant réalisées toutes les conditions favorables à leur développement, se propagent avec rapidité dans l'intérieur du fromage, et la conséquence de leur multiplication est la transformation du caséum en deux substances, dont l'une, azotée, sert à la nutrition des globules, et dont l'autre, qui ne contient pas d'azote, constitue une matière grasse, fusible à une basse température, possédant une saveur douce et agréable au goût, et qui, après avoir été fondue, se prend en masse par le refroidissement et ressemble alors à de la cire. Cette substance présente en un mot tous les caractères que Fourcroy avait assignés à la matière grasse qu'il était parvenu à extraire des cadavres, et qu'il désigna sous le nom d'*adipocire*.

Qu'il me soit permis, avant de poursuivre l'étude des modifications que le caséum éprouve sous l'influence d'un ferment particulier (le *penicillium glaucum*) de faire connaître les circonstances dans lesquelles Fourcroy fit sa découverte, afin de faire voir les liens étroits qui rattachent les causes de la transformation de la chair musculaire en une substance grasse, à celles qui opèrent la même modification du caséum dans les caves de Roquefort.

A l'époque de la révolution, il fut reconnu que les cimetières pouvaient être des foyers d'infection pour les grands centres de population; on décida qu'ils devaient être transportés hors de l'intérieur des villes, et ce fut pour se conformer à un décret de l'Assemblée constituante, que l'on se mit en devoir de transférer hors des murs de Paris, les ossements et les cadavres qui existaient dans le charnier des Innocents, lieu de sépulture d'un grand nombre d'habitants de la capitale. Pendant qu'on procédait aux exhumations qui eurent lieu dans cette circonstance, on eut occasion de reconnaître que des cadavres ensevelis depuis plusieurs années, n'avaient pas éprouvé une décomposition complète, que quelques-uns même paraissaient intacts, et que leur chair s'était transformée en une matière grasse d'une nature spéciale, qui fut examinée par Fourcroy, et à laquelle il donna le nom *d'adipocire*. Cette transformation si singulière qu'éprouve la chair musculaire sous des influences que Fourcroy n'était pas parvenu à déterminer, fut cause qu'on la révoqua en doute. A notre époque, la question ayant été remise sur le tapis, plusieurs savants, et en particulier M. Gay-Lussac, déclarèrent qu'ils regardaient cette transformation comme impossible, et prétendirent que si on découvrait des corps gras dans les cadavres qui avaient séjourné quelque temps dans le

sol, ce fait trouvait son explication toute naturelle, par cela même que de la graisse existait dans le corps des individus ensevelis, et que cette graisse avait mieux résisté que les autres parties à la décomposition. Fourcroy aurait pu répondre à ces savants que, de toutes les parties du corps, c'est la graisse qui se brûle le plus facilement et qui disparaît la première, avant même que les autres substances soient attaquées: il aurait pu ajouter que la graisse contenue dans les cadavres était différente par ses propriétés et sa composition de celle qui se forme naturellement dans le corps de l'homme. Mais Fourcroy était mort, et comme il ne pouvait répondre aux objections, on admit généralement que ce que ce savant avait appelé du gras de cadavre n'était que de la graisse ordinaire, laquelle existait toute formée dans les tissus où elle avait pris naissance, par suite de l'action vitale.

La question en était restée là, lorsqu'en 1847 nous fîmes connaître, dans un mémoire que nous présentâmes à l'Institut, les conditions dans lesquelles *l'adipocire* peut prendre naissance aux dépens des matières albuminoïdes, et que ces conditions se trouvent réalisées dans le sol où sont enfouis les cadavres, c'est-à-dire dans un lieu froid, humide et à l'abri de la lumière. Dans cette circonstance, un mycoderme, *le penicillium glaucum*, se développe avec rapidité, et dédouble les matières albumineuses sur lesquelles il s'est fixé, en deux substances dont l'une est *l'adipocire*, et dont l'autre est une matière azotée que le mycoderme absorbe pour la faire servir à sa propre nutrition.

Nous ne pouvions pas nous attendre à être plus heureux dans le résultat de nos recherches que ne l'avait été l'illustre Fourcroy; aussi nous ne le fûmes pas, et l'on nous objecta que la transformation du caséum que nous croyions avoir observée, ne pouvait avoir lieu, et que si nous avions trouvé de la matière grasse dans le fromage de Roquefort, c'est que cette matière y préexistait, et qu'elle était contenue dans le lait qui avait servi à fabriquer le fromage. Nous eûmes beau répondre en disant que la matière grasse que nous avions observée n'était pas du beurre, ainsi que le prouvaient ses propriétés et sa composition, et que si elle avait dû son origine au lait, elle ne pouvait se trouver dans le fromage qu'en très-faible quantité, tandis qu'on la rencontrait très-abondamment répandue dans le fromage de Roquefort, dont elle formait quelquefois les quarante centièmes, ces arguments ne purent convaincre nos juges; la cause était entendue, le jugement fut prononcé, et je dus attendre des temps meilleurs pour en rappeler. Aujourd'hui que l'on sait que les végétations cryptogamiques peuvent en se développant au sein des matières organisées en changer complétement la nature, et qu'on n'a pas trouvé d'autre explication d'un fait si extraordinaire, nous revenons à la charge, et nous demandons la révision d'un jugement qui nous a dépouillé du mérite d'avoir fait une découverte importante au point de vue chimique et physiologique.

Nous venons de voir dans quelles circonstances les végétations mycodermiques peuvent donner naissance à une matière grasse, non azotée, d'une saveur agréable, et par là même peuvent servir à l'alimentation; mais nous pourrions citer des faits qui prouvent qu'un résultat contraire peut être obtenu au moyen de certaines végétations parasites qui, semées sur des substances alimentaires, les transforment en véritables poisons. Nous avons eu l'occasion de constater qu'un végétal cryptogamique de couleur orange, *l oidium aurantiacum*, en se développant sur le pain, transforme le gluten que contient la farine avec laquelle le pain est fabriqué, en une substance que l'on peut facilement isoler, et qui constitue un véritable poison pour l'homme et pour les animaux.

Ces transformations qu'éprouvent en tant de circonstances diverses les substances organisées sous l'influence des ferments, sont dues principalement au développement des germes des végétaux, qui dans cet état se multiplient avec une étonnante rapidité, et qui par suite ont besoin d'emprunter aux corps environnants les matériaux qui leur sont nécessaires pour constituer leurs tissus. Ainsi, dans la fabrication du fromage de Roquefort, ce sont les germes du *penicillium glaucum*, lesquels sont contenus naturellement dans le caséum, où y ont été introduits artificiellement, qui déterminent toutes les transformations qu'on y observe, et ce n'est qu'après s'être nourris dans l'intérieur, qu'ils viennent se développer à la surface du fromage, sous forme d'un duvet blanc et soyeux qu'on enlève à mesure qu'il se forme, et qu'on voit se renouveler au bout de peu de temps. Ce qui prouve bien que les modifications du caséum doivent être attribuées aux germes et non pas au végétal développé, c'est que la

matière grasse qui prend naissance dans cette circonstance, se trouve répartie aussi bien dans le centre qu'à la surface du fromage, ce qui n'aurait pas lieu si les modifications de la matière organique résultaient uniquement de la végétation du cryptogame qui se développe à la surface.

La putréfaction est un phénomène du même ordre que la fermentation, en ce qu'elle n'est qu'une modification produite dans la matière organique à la suite du développement de germes appartenant à des animaux microscopiques (vibrions, bactéries), lesquels font subir à ces substances des changements de telle nature, qu'elles peuvent se transformer, et, de substances tout à fait inoffensives, devenir des poisons énergiques. C'est ainsi que nous voyons, d'après les belles expériences de MM. Davaine, Onimus et Chauveau, que le sang putréfié, c'est-à-dire dans lequel ce sont développés des vibrions et des bactéries, devenir un poison très-violent, propriété qu'il ne doit point aux infusoires qu'il contient, puisque ceux-ci peuvent être introduits dans le sang sans produire d'effets fâcheux, tandis que le sang vicié occasionne la mort, lors même qu'il n'est introduit qu'à dose infinitésimale, dans du sang à l'état normal; preuve bien évidente que ce sont les germes de ces animaux qui en se développant au sein du liquide sanguin en ont vicié la nature.

Nous voyons, dans toutes les modifications que sont susceptibles d'éprouver les substances organiques, la force vitale, être la cause première de ces transformations. Mais si nous observons le fait en lui-même, nous ne pouvons rendre compte de la manière dont il s'est accompli. Peut-être serons-nous plus heureux en étudiant le mode de développement des plantes qui occupent un rang plus élevé dans la série végétale, et parviendrons-nous à découvrir la manière dont procède la force vitale pour faire acquérir à ces êtres tout le développement dont ils sont susceptibles.

L'ovule qui vient de se former contient le germe de la plante qui lui a été fourni par le pollen que renferment les étamines. Ce germe se nourrit en empruntant aux matériaux accumulés dans la graine les éléments de son évolution, et, sous l'influence de la force organisatrice, constitue un petit végétal, l'embryon, qui n'est que la miniature de celui qu'il doit contribuer à former. Mais lorsqu'il est arrivé à ce point de développement, l'embryon s'arrête et tombe dans une espèce de léthargie, au milieu des substances qui ne peuvent servir à sa nutrition qu'autant qu'elles seront placées dans des conditions particulières et qui peuvent favoriser leur assimilation par la jeune plante.

Lorsque la graine se trouve placée dans des circonstances favorables, l'embryon continue à croître en absorbant la nourriture toute préparée, que la prévoyance de la nature a accumulée autour de lui, et l'acte par lequel il parvient à s'assimiler ces matières nutritives prend le nom de *germination*. Mais bientôt ces provisions se trouvent épuisées, et pour continuer à vivre, il est obligé d'aller chercher dans le sol de nouveaux éléments de nutrition, lesquels se présentent sous forme de sels minéraux, que l'embryon sait élaborer de manière à en former des substances semblables à celles qui étaient contenues dans la graine, lesquelles constituent le véritable aliment de la plante.

Avant qu'on connût quel est le régime alimentaire des végétaux, et que l'on sût qu'il consistait en des sels minéraux qui n'avaient besoin que d'être dissous dans l'eau pour pouvoir pénétrer dans l'organisme végétal, on avait peine à se rendre compte de la manière dont s'effectuait la nutrition dans les plantes. Aujourd'hui que l'on sait qu'elles doivent emprunter au règne inorganique la matière première qui doit servir à leur développement, il n'y a plus à rechercher que le mode de transformation que cette matière éprouve avant de pouvoir entrer dans la circulation végétale.

Nous venons de dire que les matériaux accumulés autour de l'embryon et renfermés dans la graine étaient les seuls aliments de la plante, alors que ses organes n'étaient ni assez forts ni assez complétement développés, pour aller puiser à l'extérieur les principes qui doivent servir à son évolution ultérieure. Ces principes se composent en général d'une substance albuminoïde, d'une matière féculente ou sucrée, et d'une matière grasse, dont l'ensemble représente le lait dont se nourrissent les mammifères dans leur jeune âge, mais qui, étant insoluble, demande à être liquéfiée pour pouvoir être absorbée. Pour opérer cette liquéfaction, la nature a placé à côté de la matière alimentaire contenue dans la graine à l'état inso-

luble, un ferment, *la diastase*, qui, sous l'influence d'un certain degré de chaleur et d'humidité, possède la propriété de rendre solubles et par suite assimilables les substances contenues dans la graine, et qui alors peuvent être absorbées par la plante. Mais lorsque cette dernière vient à être sevrées, et qu'elle doit puiser dans le sol ses aliments, pour pouvoir continuer à vivre, va-t-elle être forcée de changer complétement de régime? On serait tenté de le croire, si on n'était pas forcé de reconnaître que les substances minérales introduites dans les végétaux subissent une transformation qui en fait des substances organisées, tout à fait semblables à celles qui sont contenues dans la graine.

Nous avons dit que les principes minéraux qui doivent servir à la confection des aliments de la plante sont des sels, qui, mis en dissolution et aspirés par les racines, peuvent alors parvenir dans l'intérieur du végétal. Ces sels sont des azotates, des carbonates, des sulfates, des phosphates, des silicates, lesquels sont chargés de fournir à la plante tous les éléments qui doivent entrer dans la composition de ses différentes parties. Une preuve qu'il en est ainsi, c'est que si l'on sème une graine dans du sable parfaitement pur, et qui ne peut fournir aucun élément de nutrition au végétal, et si on vient à arroser ce sol artificiel, dans lequel la graine a été placée, avec une dissolution contenant les différents sels que nous venons de mentionner, non-seulement la germination de la graine pourra avoir lieu, mais encore elle produira une plante complète, portant des feuilles, des fleurs, et des graines capables de reproduire de nouvelles plantes. Il reste actuellement à déterminer quelle est la nature des modifications que ces sels doivent éprouver dans l'intérieur de la plante pour pouvoir se transformer en principes alimentaires, et préciser le lieu dans lequel s'opère cette transformation.

D'abord, il est évident que chacun de ces sels a dû éprouver une décomposition complète, à la suite d'une action analytique, qui, en isolant chacun des éléments entrant dans sa composition, a permis à la plante de réunir, par voie synthétique, ces éléments de manière à constituer les substances organiques nécessaires à sa nutrtion. Mais en quel lieu est situé le laboratoire dans lequel s'effectuent ces différentes opérations? C'est principalement dans les feuilles des végétaux, ainsi que nous le prouve l'expérience. Si en effet on dépouille un végétal de ses organes foliacés, on le voit dépérir, car non-seulement il ne peut plus se nourrir, et par suite prendre de l'accroissement, mais encore, s'il survit à cette opération et qu'on vienne à la renouveler, il meurt infailliblement. Ainsi c'est dans les feuilles que s'élaborent les mêmes substances que l'on retrouve dans la graine, c'est-à-dire de l'albumine, de la fécule, du sucre et de la graisse, et c'est avec ces matériaux que chaque organe parvient à créer les substances spéciales qui sont nécessaires à son développement. On a cru pendant longtemps que les opérations chimiques qui ont lieu dans les feuilles, étaient sous la dépendance immédiate d'une substance de couleur verte que l'on a désignée sous le nom *de chlorophylle*, laquelle n'exercerait son action que sous l'influence de la lumière. Nous ne pensons point qu'il en soit ainsi. D'abord nous demanderons comment s'est formée cette matière, puisque toute actiou chimique produite dans la plante a besoin de son concours; ensuite nous disons que des opérations semblables à celles que nous venons de mentionner ont lieu dans les plantes dépourvues de chlorophylle, lesquelles parviennent cependant à fabriquer de toutes pièces les matières nécessaires à leur nutrition. L'action de la lumière n'est pas non plus indispensable à la formation des tissus, ainsi que le prouvent les plantes qui se développent dans l'obscurité, car la nutrition des végétaux a lieu aussi bien pendant la nuit que pendant le jour, ainsi que le démontre l'accroissement que prennent les végétaux pendant la période ou ils sont plongés dans l'obscurité. Nous nous croyons donc autorisés à regarder la nutrition et tous les actes préliminaires à cette fonction, comme étant continus, et s'exerçant aussi bien pendant le jour que pendant la nuit, lorsque la température est suffisamment élevée, et nous pensons que la faculté que possèdent les plantes de transformer les principes minéraux en substances alimentaires réside dans chaque cellule qui entre dans leur composition, et que chacune de ces cellules sait produire la substance et la modifier de manière à l'approprier aux besoins de l'organe dont elle fait partie.

Nous venons de dire que les substances élaborées dans les feuilles sont les mêmes que celles qui se trouvent contenues dans la graine, lesquelles servent de nourriture à la plante

lorsqu'elle est encore à l'état d'embryon, et ce qui nous porte à penser qu'il en est ainsi, c'est que nous trouvons ces substances non-seulement dans les feuilles, mais encore qu'elles constituent des amas de nourriture accumulés dans différentes parties du végétal, lequel sait les approprier à ses besoins. C'est en effet au moyen de ces substances, transportées par ce qu'on appelle la sève élaborée, que les différents organes de la plante parviennent à créer les acides et les bases organiques, ainsi que les substances diverses que l'on trouve dans ses différentes parties. C'est ainsi que se forment les acides tartrique, malique, qui existent dans les fruits, et les bases telles que la morphine, la quinine, la narcotine, que l'on rencontre dans différents organes de la plante, et qui n'y ont point été apportées toutes formés. Ainsi, en étudiant le mode de développement d'un fruit, d'une pomme par exemple, on observe à l'origine qu'elle est formée par un amas de substances complétement insipides, et dans lequel l'analyse ne parvient à découvrir que de la fécule jointe à une faible quantité de matière albumineuse. Si on l'examine à une époque plus avancée de son développement, on y trouve de l'acide malique en grande quantité, tandis que le sucre y fait à peu près complétement défaut. Si on poursuit cette étude et qu'on examine le fruit parvenu à complète maturité, on trouve que c'est le sucre qui prédomine et lui communique la saveur sucrée qu'il possède alors. Comment concevoir que ces divers changements se sont produits, sans admettre qu'ils proviennent des substances nutritives apportées par la sève jusque dans l'intérieur du fruit, que l'on peut considérer comme un réservoir de ces substances, où elles subissent les changements que nous venons de signaler ?

Ces réservoirs de matières nutritives n'existent pas seulement dans les fruits. Ils se trouvent dans toutes les parties de la plante, et même quelquefois en dehors du végétal auquel ils ne sont rattachés que par quelques filaments de la racine, ainsi que cela a lieu dans les tubercules de la pomme de terre, que l'on peut considérer comme un fruit souterrain contenant son embryon prêt à se développer. L'amas de nourriture qui se trouve dans le tubercule sert au développement de l'embryon, et lorsque le sac qui contient ces provisions est épuisé, après avoir été employé à la formation de tiges et de feuilles, la plante a recours aux sels contenus dans le sol pour continuer à se développer, et avec ces sels transformés en aliments, elle donne naissance à de nouvelles feuilles, à des fleurs et à des fruits. Mais comme elle a créé un excédant de matière nutritive, cette dernière va traverser la plante pour aller se loger autour des bourgeons qui se sont formés sur les racines et qui deviennent ainsi l'origine de nouveaux tubercules.

Dans la production de ces diverses substances, nous voyons se manifester l'action de la force vitale, mais les moyens qu'elle emploie pour créer ces produits nous échappent complétement : tout ce que nous pouvons savoir, c'est qu'ils n'ont aucun rapport avec les procédés mis en œuvre dans les laboratoires, pour se procurer avec peine quelques-unes des substances que la nature fabrique avec tant de facilité.

Chez les animaux, la force vitale peut également modifier les substances alimentaires qu'elle ne parvient pas à créer de toutes pièces, mais qu'elle sait approprier aux besoins de l'organisation. Le lait qui sert à l'alimentation des mammifères dans leur jeune âge contient les éléments nécessaires à leur complet développement, car il renferme, ainsi qu'on le sait, sous forme immédiatement assimilable, de la caséine, du sucre et de la matière grasse, dont l'ensemble constitue également l'aliment des végétaux. A cette nourriture première en succède une seconde, qui est également constituée par les mêmes principes. En effet, le pain, qui peut servir d'aliment à un grand nombre d'animaux, contient les mêmes éléments que la farine qui sert à le fabriquer, et renferme comme cette dernière, une matière albuminoïde, le gluten, une matière féculente, l'amidon et, enfin une matière grasse; ce sont là les véritables éléments d'une matière nutritive qui convient aussi bien aux végétaux qu'aux animaux, et qui entre presque toujours dans la composition des substances que ces derniers introduisent dans leur estomac. Il y a cependant une exception qui nous est offerte par les animaux carnassiers, lesquels, après avoir délaissé le lait que leur fournissait leur mère, se nourrissent presque exclusivement de chair, et chez lesquels la matière albumineuse paraît suffire à l'entretien de leur existence. Sauf cette exception, qui sert à prouver que, dans l'économie des carnassiers, la matière albumineuse peut se transformer en matière féculente

et cette dernière en substance combustible devant servir à la production de la chaleur animale, l'aliment qui convient à tous les êtres organisés se compose essentiellement des trois principes que nous avons précédemment mentionnés. Ces diverses substances, c'est-à-dire l'albumine, la fécule et la graisse, faisant partie de combinaisons dans lesquelles elles sont contenues à l'état insoluble, sont introduites dans l'estomac, où elles sont liquéfiées par l'intervention de divers ferments sécrétés par l'estomac ou par des glandes qui forment les annexes de cet organe. La pepsine, sécrétée par les parois de l'estomac et contenue dans le suc gastrique, est chargée de liquéfier la matière albumineuse; la ptyaline, que l'on retrouve dans le liquide produit par les glandes parotides et sous-maxillaires, remplit le même rôle à l'égard des matières féculentes; la pancréatine, sécrétée par le pancréas, émulsionne la matière grasse, en sorte que, par l'action de ces divers ferments, la substance alimentaire se trouve réduite à un état qui lui permet d'entrer dans la circulation et d'aller porter ainsi à chaque organe ce qui doit servir à son développement. En effet, les vaisseaux lymphatiques et chylifères qui rampent sur les parois de l'estomac et de l'intestin, absorbent ces matières liquéfiées et les versent dans le sang, tandis que les résidus des substances d'où elles ont été extraites continuent leur marche dans l'intérieur de l'intestin, d'où elles sont finalement expulsées sous forme de fèces.

Les actions chimiques qui interviennent dans la nutrition des animaux, ne paraissent pas d'un ordre aussi élevé que celles qui s'accomplissent dans les végétaux, dans le but de satisfaire aux exigences de la même fonction. En effet, les plantes sont obligées de créer de toutes pièces, et au moyen de substances minérales, les matières qui doivent servir à leur nutrition, tandis que les animaux trouvent ces matières toutes formées dans les substances végétales, qu'ils introduisent dans leur estomac. Mais encore bien que dans cette circonstance les fonctions chimiques des végétaux paraissent jouer un rôle plus important que celui que remplissent les animaux, puisqu'elles subordonnent l'existence de ces derniers à celle des végétaux, il n'en est pas moins vrai que, dans l'un et l'autre cas, nous voyons la nature opérer la transformation des substances par les mêmes moyens, c'est-à-dire en effectuant des combinaisons et des décompositions à l'aide des mêmes agents, que l'on est parvenu à isoler et que l'on a désignés sous le nom de ferments.

Les ferments interviennent non-seulement quand il s'agit de restituer au monde inorganique la matière organisée alors qu'elle n'est plus placée sous l'influence de la vie, mais encore dans toute circonstance où la force vitale est en jeu. Ainsi la germination peut-être assimilée à un acte de fermentation. La graine renferme un ferment, *la diastase*, qui, dans des circonstances favorables de chaleur et d'humidité, agit sur les substances qui entourent le germe, et en les rendant solubles, les approprie aux besoins de l'embryon. Les phénomènes que présentent les fruits pendant leur maturation sont également dus à l'existence de ferments contenus dans leur intérieur; enfin, la transformation dernière que subit le végétal, alors que la vie est absente et que ses organes ne peuvent plus fonctionner, s'accomplit encore sous l'influence d'un ferment. Dans le règne animal où la complication des phénomènes est encore plus grande, il n'est pas douteux que la putréfaction, la digestion, la dissolution des aliments amylacés par la salive, l'action du suc pancréatique sur les corps gras, du suc gastrique sur les aliments azotés, ne soient produites par des ferments. Enfin, il est permis de croire que les substances toxiques, les venins contenus dans certains animaux ou engendrés par des miasmes de toute espèce, ne sont également que des ferments. En présence de tous ces faits, on ne saurait exagérer l'importance de ces agents si abondamment répandus dans la nature, et méconnaître l'importance physiologique des phénomènes qu'ils provoquent depuis la fécondation du germe jusqu'au moment où l'être organisé fait retour à la matière inerte.

D'après ce que nous avons précédemment exposé, on ne peut mettre en doute que les ferments ne soient des êtres organisés ou des produits de l'organisation, de telle sorte que lorsque apparaît un mouvement fermentescif dans une substance, on peut-être assuré d'avance que la force vitale intervient dans ce phénomène. Or, telle n'est pas l'opinion de M. Berthelot, ce savant chimiste qui a fait de si importantes découvertes dans la chimie organique, est tout à fait opposé à l'opinion qui consiste à regarder la vitalité des ferments comme la cause déter-

minante des actions chimiques qui se produisent au sein des matières organisées. Voici en quels termes il s'exprime dans son *Traité de chimie synthétique* : « Bannir la vie de toutes les explications relatives à la chimie organique, tel est le but de nos études. C'est ainsi que nous réussirons à constituer une science complète et subsistant par elle-même, c'est-à-dire telle qu'elle doit être pour concourir efficacement à l'intelligence des phénomènes physiologiques et à leur reproduction. Il est d'autant plus important de chercher à atteindre ces résultats que les fermentations ont toujours été envisagées comme des phénomènes intermédiaires entre les actions chimiques et les forces vitales. De l'aveu de tout le monde, elles représentent un des mécanismes fondamentaux auxquels on doit recourir dans l'interprétation des métamorphoses chimiques qui s'effectuent au sein des êtres organisés. Aussi paraît-il nécessaire de rendre la notion de ce mécanisme indépendante de la vie, et de le concevoir d'une manière aussi abstraite que possible, en la déterminant d'une manière exclusive par ses caractères les plus généreux. »

Quelle est cette manière abstraite au moyen de laquelle M. Berthelot se propose de donner une explication rationnelle des fermentations, sans avoir besoin de recourir à l'intervention de la force vitale ? C'est à *la force catalytique* qu'il aura recours pour expliquer les phénomènes si complexes qui se produisent dans l'économie. Sans doute cette force intervient dans l'accomplissement des métamorphoses qui ont lieu dans l'être vivant, mais dans des cas particuliers, et dont on a su fort bien préciser les conditions. Ainsi nous avons nous-même reconnu que les membranes organiques possèdent la propriété de condenser les gaz, et par suite de faciliter leurs combinaisons ; nous avons également constaté que les corps réduits en particules très-tenues possèdent la même propriété ; mais de là à conclure que la force catalytique est seule à intervenir dans les transformations qu'éprouvent les substances organisées, il y a loin, car il existe tout un monde de phénomènes chimiques qui ne se prêtent pas à une pareille interprétation. Comment, en effet, concevoir que les combinaisons et les décompositions les plus variées proviennent de l'influence de cette force unique, qui dans un cas parvient à dédoubler le sucre en ses éléments, alcool et acide carbonique, et qui dans un autre est capable de déterminer les combinaisons si variées qui donnent naissance aux produits de sécrétion. Comment, à l'aide de cette force, rendre compte de la multiplication des globules du ferment, circonstance qui se produit dans tous les liquides susceptibles de fermenter ; comment expliquer la formation de ces matières sécrétées, qui possèdent elles-mêmes la propriété d'apporter des modifications dans la nature des substances organisées ; comment interpréter la formation des tissus et la nature des changements qu'ils éprouvent dans le cours de l'existence ? Si ces diverses actions pouvaient être attribuées à la force catalytique, cette dernière jouerait dans la chimie des corps organisés un rôle aussi important que l'affinité dans la chimie minérale, et elle mériterait d'être appelée force vitale, car elle présiderait à tous les phénomènes vitaux. Mais il n'en est point ainsi, et tandis que l'affinité est une force générale sous la dépendance de laquelle sont placés toutes les actions chimiques qui s'accomplissent dans la matière inerte, la force catalytique n'est évidemment qu'une force spéciale dont l'action ne se manifeste que dans quelques circonstances particulières.

M. Berthelot nous paraît s'être fait illusion au sujet de la puissance de la chimie lorsqu'il dit : « La chimie possède la force créatrice à un degré plus élevé que les autres sciences, parce qu'elle pénètre plus profondément et atteint jusqu'aux éléments naturels des êtres. Non-seulement elle crée des phénomènes, *mais elle a la puissance de refaire tout ce qu'elle a détruit*, elle a même la puissance de former une multitude d'êtres artificiels, semblables aux êtres naturels, et participant aux propriétés de ceux-ci. Ces êtres artificiels sont les images généralisées des lois abstraites dont elle poursuit la connaissance. »

D'après ce passage on serait tenté de croire que le problème dont J.-J. Rousseau exigeait la solution, avant d'ajouter foi à la puissance de la chimie, est résolu, et que la science est parvenue à créer un grain de blé. On est forcé de reconnaître qu'elle est bien loin d'avoir atteint ce degré de perfection, car non-seulement elle est incapable de produire un grain de blé, qu'elle sait à la vérité décomposer en ses éléments, mais encore elle ne parvient pas à recomposer un seul des principes immédiats qui entrent dans sa constitution. En effet, la chimie ne saurait former avec des éléments minéraux, ni la fécule, ni le sucre, ni l'albumine,

ni le gluten qui entrent dans la composition d'un grain de blé, il n'y a que la force vitale qui soit capable de réaliser une pareille synthèse. En sorte que dans l'état actuel de la science, il y a exagération à attribuer à l'action des forces chimiques ordinaires les modifications qu'éprouvent les substances organisées dans des actes tels que la germination, la nutrition des plantes et des animaux, ainsi que dans les fermentations de toute sorte, qui se trouvent placées sous l'influence de la vie des êtres dans lesquels on les observe. S'il n'en était pas ainsi l'être vivant ne devrait plus être considéré que comme un simple alambic dans l'intérieur duquel s'effectueraient les réactions ordinaires de la chimie, et où l'on verrait les acides s'unir aux bases, où des corps fixes et volatils prendraient naissance, où, en un mot, tout se passerait comme dans le règne minéral. La chimie viendrait alors prêter son appui à la théorie matérialiste, et lui fournir son plus solide argument. En admettant que l'homme ainsi que les animaux sont soumis aux mêmes influences, aux mêmes forces que celles qui interviennent pour mettre la matière inorganique en mouvement, l'être organisé et vivant ne serait plus qu'un vase à réactions dans l'intérieur duquel les forces physiques et chimiques se livreraient un combat perpétuel. Lorsqu'on essaye de prouver que les phénomènes de la fécondation, de la nutrition ne sont que la conséquence de l'affinité qui porte les corps à se combiner les uns aux autres, on ne sait plus où chercher le siége de cette force mystérieuse que l'on nomme la vie, et l'admission de l'âme ne serait plus qu'une superfluité, puisque la force de l'affinité permet de rendre compte des phénomènes intellectuels qu'elle manifeste. L'âme et la vie ne seraient donc que des mots sans réalité, auxquels on n'aurait recours que pour interpréter des faits dont les lois nous échappent encore.

A la vérité, M. Berthelot a reconnu lui-même l'impossibilité dans laquelle se trouve la chimie de constituer un organe, tout ce qu'elle est parvenue à faire, c'est de composer les principes immédiats qui en font partie.

Nous avons déjà fait observer que la synthèse chimique était loin de pouvoir reconstituer de toutes pièces tous les principes immédiats qui entrent dans la constitution des organes, et que ceux qu'elle est parvenue à obtenir ne sont que des produits accessoires, ayant presque autant de rapports avec la matière minérale qu'avec la matière organisée. Ainsi on a pu reproduire l'urée, substance cristallisable, qui constitue un produit d'excrétion; on a obtenu l'alcool, qui est une substance volatile, et qui ne sert dans l'économie qu'à produire la chaleur qui lui est nécessaire pour pouvoir fonctionner ; on a fait également de la graisse, qui n'est qu'un adjuvant de l'alcool, et qui contribue également à produire de la chaleur; mais tous ces corps qui sont des produits de l'organisation, ne sont pas ce qu'on peut appeler des principes constitutifs des organes. Quant à ces derniers qui sont la cellulose, l'amidon, l'albumine, la fibrine, la caséine, non-seulement la chimie n'est pas parvenue à les reproduire, mais encore elle n'a pu déterminer d'une manière exacte leur équivalent. Tous ces corps que nous nommons principes organiques jouissent de propriétés spéciales : ils sont incristallisables, ils ne sauraient se volatiliser sans décomposition, et les molécules qui les composent semblent liées entre elles par une force qui diffère de l'affinité, en ce qu'elle leur permet de changer d'état sous les plus faibles influences. Ainsi nous voyons, dans l'organisme des végétaux, la cellulose se transformer avec la plus grande facilité en amidon, et ce dernier en dextrine, pour reprendre ensuite sa forme première, ou bien donner naissance à du sucre. De même la caséine, qui est contenue à l'état soluble dans le lait et dans tous les liquides à réaction alcaline, devient insoluble sous l'influence des acides les moins énergiques. L'albumine présente à un même degré cette instabilité dans son état physique, car elle est soluble ou insoluble dans l'eau, suivant les différentes circonstances de température auxquelles elle se trouve soumise. Quant à cette dernière, sa composition n'a pu être déterminée d'une manière précise, et elle paraît varier suivant la nature du corps dans lequel elle se trouve engagée. Ainsi l'albumine extraite des végétaux ne présente pas la même composition que celle qui fait partie des organes des animaux, et l'albumine extraite du sang ne jouit pas des mêmes propriétés que celle qui est contenue dans l'œuf des oiseaux. On ignore également à quel état se trouve le soufre qui fait partie des matières albuminoïdes, et que l'on peut précipiter par une dissolution de potasse. On peut en dire autant du phosphore que l'on retrouve dans différentes parties de l'organisation, et qui prouve que ces composés divers ne sont pas défi-

nis dans le sens qu'on attache à ce mot dans la chimie minérale. Aussi, toutes les fois qu'on a cherché à faire entrer ces corps dans une combinaison, pour parvenir à déterminer leur équivalent, on a rencontré des difficultés insurmontables, qui ont empêché d'atteindre le but qu'on se proposait. Ainsi nous avons cherché à unir la cellulose et l'amidon à l'acide sulfurique, dans l'espoir de parvenir à déterminer l'équivalent de ces corps, et nous avons obtenu ainsi des composés jouissant de propriétés acides, pouvant par suite se combiner aux bases, et présentant dans leurs propriétés quelque analogie avec les sulfovinates, ce qui nous avait fait concevoir l'espérance de parvenir à la détermination de leur équivalent. Mais ces sortes de sels, que nous avons désignés sous le nom de *sulfolignates* et de *sulfoamidonates*, ne présentent aucune fixité dans leur composition, laquelle varie suivant le temps pendant lequel l'acide a pu réagir sur le corps organisé. On sait également que l'acide azotique, en se combinant à la cellulose, donne naissance à des composés plus ou moins explosifs, et dont la composition varie en même temps que le mode de préparation. La tendance qui porte les acides ainsi que les matières colorantes à se fixer sur les fibres de différentes matières textiles, paraît due a une force tout à fait différente de celle qui détermine les combinaisons des molécules inorganiques entre elles, car ces sortes de combinaisons ne sont pas définies, pas plus que celles qui résultent de l'union de l'iode et du brôme avec l'amidon.

Quant à la force vitale, qui non-seulement parvient à créer les éléments des corps, mais encore sait les réunir sous les formes si diverses de fibres et de membranes, peut-on raisonnablement rejeter son intervention pour ne l'attribuer qu'à l'influence de l'affinité qui est elle-même aussi inconnue dans son essence que la force qui préside à l'organisation? Nous ne le pensons pas, et voici quels sont les motifs de notre opinion. Qu'est-ce en effet que l'affinité? C'est une force qui a été introduite dans la science pàr Geoffroy, dans le but d'expliquer la tendance qui porte les corps à se combiner les uns aux autres. Mais cette force à laquelle on attribue différentes qualités, des propriétés électives, en vertu desquelles les corps manifestent plus ou moins de tendance à se porter les uns sur les autres, est tantôt exaltée par l'action de la chaleur, tantôt, au contraire, neutralisée par l'effet de cet agent, de telle sorte qu'on est souvent conduit à se demander si elle existe réellement, ou si elle n'est qu'une simple hypothèse à l'aide de laquelle on cherche à se rendre compte de la manière dont s'effectuent les combinaisons. Nous serions porté à adopter cette manière de voir, en considérant les nombreuses contradictions auxquelles on est conduit lorsqu'on admet l'existence réelle de cette force hypothétique. Si l'on fait réagir par exemple les uns sur les autres et simultanément, de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, de l'acide sulfurique et de la chaux, il se formera dans cette circonstance deux sels, du sulfate de chaux et du carbonate d'ammoniaque, et on explique cette formation en disant que l'acide sulfurique ayant une plus grande affinité pour la chaux que pour l'ammoniaque se combine de préférence a la première de ces bases, tandis que l'acide carbonique qui est moins énergique s'unit a l'ammoniaque. Actuellement, quand deux sels se sont formés et que les affinités électives des acides et des bases sont satisfaites, en se portant mutuellement sur les corps qui leur conviennent, si on vient à dissoudre ces deux sels dans l'eau, les affinités semblent être interverties, car dans ce cas l'acide sulfurique se porte sur l'ammoniaque et l'acide carbonique sur la chaux, et il se forme dans cette circonstance du sulfate d'ammoniaque et du carbonate de chaux, ce qui porte à conclure que les affinités changent de caractère avec le milieu et les circonstances dans lesquelles elles s'exercent. Ce qui vient confirmer cette opinion, c'est que si l'on soumet à l'action de la chaleur les deux sels qui viennent de se former, les affinités vont encore changer de sens, l'ammoniaque se combinera de nouveau à l'acide carbonique pour former du carbonate d'ammoniaque, tandis que l'acide sulfurique s'emparera de la chaux. Bertholet interprète ces faits sans faire intervenir l'affinité, et en disant que les corps qui prennent naissance sont ceux qui présentent le plus de stabilité dans les conditions où ils se trouvent placés. Or, nous le demandons, est-ce une force bien définie que celle que l'on voit changer de sens et d'allure, lorsque les circonstances extérieures viennent à varier, et qui ne semblent être dirigée que par des préférences tout à fait indépendantes de la nature, de la matière à laquelle cependant on la suppose intimement associée? D'après cela ne peut-on pas considérer l'affinité comme une force hypothétique, ayant beaucoup moins de réalité que

la force vitale, dont les effets sont toujours les mêmes et dont on ne peut faire abstraction dans l'interprétation des faits que présentent les corps organisés? Pour nous, nous voyons dans une simple combinaison qui se produit entre deux molécules qui se portent l'une vers l'autre, un phénomène d'attraction qui confond notre imagination, aussi bien que les actions que produit la force vitale, cette puissance qui en animant les êtres, préside à la réunion des substances qui concourent à former leurs organes, en leur donnant la disposition qui convient à l'exercice des fonctions qu'ils sont appelés à remplir. Ce n'est donc pas assez d'admettre l'existence des forces physiques et chimiques pour expliquer les transformations qui s'opèrent dans l'être vivant, il faut pénétrer plus profondément dans l'organisation elle-même, si l'on veut découvrir la véritable cause qui y met la matière en mouvement. Toutes les synthèses qu'on a réalisées jusqu'ici, n'ont pu parvenir à reproduire ces substances que nous avons désignées sous le nom de principes organiques, qu'on rencontre dans les êtres vivants avec leur structure spéciale et leur composition qui varie suivant les circonstances dans lesquelles elle s'est produite. Il existe une idée inséparable de l'existence des êtres, c'est leur mode de formation, de développement, qui suppose une succession, un changement continuel dans les différents organes que la force de l'affinité ne suffit pas à interpréter, et pour l'explication desquels on est obligé d'avoir recours à cette force toujours agissante, qui peut seule rendre compte des modifications continues que subit l'être, pendant le cours de son existence, c'est-à-dire à la force vitale.

En résumé, la chimie physiologique dont nous cherchons en ce moment à faire ressortir l'importance, n'est que l'étude des effets chimiques produits par cette force, dont les principaux agents sont les ferments, lesquels nous ont déjà fourni le pain, le vin, la bière, le fromage, aliments essentiels à la nutrition de l'homme, et auquel ils parviendront sans doute, quelque jour, à procurer des remèdes efficaces contre ses maladies, ainsi que de nouveaux éléments de puissance pour son industrie.

NOTICES DIVERSES.

Métallurgie du bismuth.

Par M. Valenciennes,
Directeur de l'Usine de la Pharmacie centrale de France, à Saint-Denis.

On sait que le bismuth du commerce a été extrait pendant longtemps des mines de Saxe, et que la métallurgie de ce métal était très-simple puisqu'il suffisait de chauffer le minerai dans des cylindres en fonte, pour séparer le bismuth natif de sa gangue.

La consommation de ce métal ayant beaucoup augmenté dans ces dernières années, il arriva que la production des mines de Saxe devint insuffisante, et en 1869 on vit le bismuth atteindre le prix de 55 francs le kilogramme, tandis qu'il coûtait à peine 11 francs il y a vingt ans. Il parut alors sur le marché un nouveau minerai de bismuth, originaire de l'Amérique du Sud, assez riche pour être exploité en Europe malgré la dépense du transport.

M. Dorvault, directeur de la Pharmacie centrale de France, fit, en 1869, l'acquisition d'une quantité considérable de minerai de Bolivie, et me chargea du traitement métallurgique dans l'usine de produits chimiques et pharmaceutiques de Saint-Denis.

D'après les renseignements que nous avons eus, ce minerai a été rencontré dans un filon voisin des mines de cuivre et d'argent, situées sur la chaîne des Andes, près de la ville de Lucre en Bolivie. Les propriétaires de ces mines ont essayé d'extraire le bismuth sur les lieux, mais leurs efforts sont restés infructueux jusqu'à ce jour. Le minerai est transporté à dos de mulet jusqu'au port de Cobija, où il est embarqué pour l'Angleterre. Il est composé de sulfure de bismuth associé aux sulfures de fer et de cuivre. Sa gangue est formée de quartz. Sa richesse en bismuth est très-variable. En opérant sur un échantillon moyen, provenant de différents lots, j'ai trouvé pour 100 parties les titres suivants :

Bismuth	22.80	....	30.05
Fer	10.20	....	16.90
Cuivre	9.50	....	12.15
Soufre	19.50	....	16.90

L'antimoine, le plomb et l'argent y existent en petites quantités.

Lorsque l'on compare la composition de ce minerai avec celle des échantillons décrits dans les traités de minéralogie, on remarque une différence notable entre ces divers minéraux. Ceux-ci proviennent des contrées septentrionales de l'Europe, et tandis qu'ils contiennent une grande quantité de sulfure de plomb associé aux sulfures de cuivre et de bismuth, ou bien aux sulfures d'argent et de bismuth, celui de Bolivie, au contraire, renferme une proportion plus abondante de sulfure de fer et de cuivre, mais de très-faibles quantités de plomb et d'argent. Au point de vue de l'extraction du bismuth destiné aux produits pharmaceutiques, cette composition nous paraît intéressante, car le métal obtenu ne contient que très-peu de plomb, et nous verrons plus loin que le fer et le cuivre, en présence du soufre, se séparent bien par la voie sèche, tandis qu'il est fort difficile d'éliminer le plomb.

Pour éviter le transport en Europe de ces minerais bruts avec leur gangue, on essaya de les fondre sur place dans un four à manche. Le combustible faisant défaut dans ces contrées montagneuses, les mineurs indiens emploient une mousse desséchée, dont la racine fort épaisse est très-résineuse. On a obtenu ainsi du bismuth et des mattes formées de sulfures de bismuth, de fer et de cuivre. Mais on fut obligé d'abandonner ce procédé par suite de la perte considérable de bismuth. Dans les lots achetés par M. Dorvault, nous avons eu à traiter aussi les mattes provenant de ces opérations, mais elles ne renfermaient en moyenne que 18 à 20 pour 100 de bismuth.

Traitement du minerai naturel.

Le minerai en poudre est grillé pendant vingt-quatre heures au rouge sombre dans un four à réverbère, dont la sole est plate. On projette de temps en temps un peu de charbon pulvérisé et on agite fréquemment la masse avec des rables de fer.

Après le grillage, on procède à la réduction. Le minerai oxydé par l'opération précédente, est mêlé avec 3 pour 100 de charbon et un fondant composé de chaux, de sel de soude, et de spath-fluor. On introduit ce mélange dans un four à réverbère dont la sole est creusée en forme de cuvette, afin que le métal réduit et les scories puissent s'écouler par le trou de coulée pratiqué sur le côté du four de fusion. Au commencement de l'opération, on ferme le registre de manière que la flamme réductrice facilite la réaction du charbon sur l'oxyde de bismuth et aussi pour éviter la volatilisation de cet oxyde. On brasse fréquemment la masse pendant deux heures. A ce moment, on ouvre le registre et le feu est activé pour atteindre la température blanche. Au bout de deux heures, le mélange est parfaitement liquide, et on procède à la coulée. On amène une poche en fonte garnie de terre sous le trou de coulée et on enlève le tampon. La masse fondue s'écoule et la poche est enlevée et abandonnée jusqu'à ce que la matière soit complétement refroidie. On trouve dans la poche trois couches distinctes, qui sont séparées par ordre de densité. Au fond, un culot de bismuth; au-dessus, une matte composée de sulfure de bismuth et de cuivre; enfin une scorie vitreuse, contenant le fer du minerai à l'état de silicate.

Ce bismuth brut renferme 2 pour 100 d'antimoine et de plomb, 2 pour 100 de cuivre, enfin des traces d'argent.

Lorsqu'il est destiné à la fabrication du sous-nitrate de bismuth, il suffit de le fondre au rouge avec du nitre pour séparer l'antimoine. Le cuivre, le plomb et l'argent sont éliminés par la voie humide.

Les mattes retirées au-dessus du culot de bismuth contenaient en moyenne de 5 à 8 pour 100 de bismuth. Elles étaient réduites en poudre et soumises à un nouveau grillage. On faisait ensuite repasser le produit du grillage au four de fusion; on obtenait le même résultat que dans la première opération. Seulement les mattes provenant de cette seconde fusion ne renfermaient plus que 1 ou 2 pour 100 de bismuth. On ne pouvait plus alors séparer par voie sèche le bismuth, parce qu'il formait un alliage avec le cuivre. Pour épuiser ces dernières opérations, il fallait employer la voie humide.

Traitement du minerai fondu.

Ce produit, ainsi que nous l'avons dit plus haut, provient d'une première fusion du minerai et se trouve séparé de la gangue. Il est composé d'un mélange de sulfure de bismuth, de fer et de cuivre. Nous avons suivi deux méthodes pour en extraire le bismuth.

La première, directe, consistait à traiter la matière pulvérisée par le fer sans grillage préalable. On la mélangeait avec 12 pour 100 de limaille de fer, 30 pour 100 de scories vitreuses et une petite quantité de sel de soude. On introduisait ce mélange dans le four à réverbère et après quatre heures de chauffe au blanc le tout était en pleine fusion. On coulait dans une poche en fonte, et après le refroidissement on trouvait un culot de bismuth, une matte composée de sulfure de fer et de cuivre et des scories vitreuses. Le bismuth ainsi obtenu était moins cuivreux que dans le traitement précédent, mais il contenait de l'antimoine. Ce procédé réussissait bien et était plus expéditif que le premier, mais il avait un grave inconvénient, c'est que le sulfure de fer fondu attaquait la sole du four assez fortement pour qu'il fût impossible de continuer l'opération.

On dut revenir alors au premier procédé. Après le grillage, on portait le minerai mêlé avec du fondant dans le four de fusion. Le fondant employé était semblable à celui qui servait pour le minerai naturel, seulement on ajoutait un peu de sable siliceux pour remplacer le quartz de la gangue. On obtenait les mêmes résultats que dans le traitement du minerai naturel.

On voit donc par l'ensemble de ces faits, que la métallurgie du bismuth offre une certaine analogie avec celle du plomb, lorsqu'on emploie le sulfure de bismuth de Bolivie.

Nous avons eu aussi l'occasion d'examiner un minerai français contenant du bismuth au même moment où nous allions traiter le minerai d'Amérique. Ce minerai a été trouvé à Saint-Angel, près d'Ussel, dans le département de la Corrèze, et m'a été remis par le docteur Jules Brongniart. Il était formé d'un mélange de wolfram et d'oxyde de bismuth (1). Après plusieurs essais infructueux pour extraire le bismuth par voie sèche, j'ai eu recours au procédé suivant : Le minerai a été pulvérisé finement et mis en digestion à deux reprises différentes avec l'acide chlorhydrique. Les liqueurs acides ont été décantées et une partie de l'acide a été neutralisée par le sel de soude. On a versé ensuite la solution dans une grande quantité d'eau et il s'est formé un précipité de sous-chlorure de bismuth. Ce sel, lavé et recueilli en pâte humide, a été mis en contact avec les lames de fer. Le bismuth réduit par la cémentation a été séché et fondu avec un flux alcalin. Ce métal contenait des traces de plomb et d'argent.

Le minerai resté insoluble dans l'acide chlorhydrique a été calciné au rouge sombre avec du nitrate de soude. Le produit de la calcination, épuisé par l'eau bouillante, a donné du tungstate de soude, sel employé aujourd'hui dans la teinture et l'impression sur étoffes. Le minerai de la Corrèze à donc le double intérêt de fournir un métal précieux pour la thérapeutique et un sel utile à l'industrie. (*Union pharmaceutique.*)

Nouveau procédé de fabrication de la stéarine.

Par M. le professeur Bock (de Copenhague).

Quand on étudie physiologiquement les corps gras neutres, on sait qu'on observe qu'ils consistent en globules dont les plus petits se composent de deux parties, dont l'une, extérieure et enveloppante, se compose, dans les corps gras d'origine animale, de tissu cellulaire, de gélatine, de fibrine et d'albumine, et dans ceux d'origine végétale, de mucilage, d'albumine végétale et de cellulose. Chacun de ces globules est rempli d'un corps gras particulier, dans un état plus ou moins complet de développement.

Si on fait dissoudre une petite quantité de suif dans l'éther sulfurique, par exemple 1 gramme dans 25 grammes d'éther, cette liqueur n'est nullement une dissolution, quoiqu'au total elle semble en posséder toutes les propriétés. Le microscope montre, en effet, que tous les petits globules flottent absolument intacts dans la liqueur. Seulement, ces globules sont

(1) M. Carnot a donné un procédé analogue au nôtre pour l'extraction de ce bismuth.

gonflés de 60 à 100 pour 100, et leur contenu est devenu translucide. Cette apparence est uniquement due à un phénomène d'endosmose, et par une évaporation lente et soignée de l'éther, on retrouve absolument le suif dans l'état où il était avant cette prétendue dissolution.

Ce qu'on a considéré jusqu'à présent dans la fabrication pratique de la stéarine, comme une chose énigmatique et qui a été la cause que la décomposition rationnelle et directe des corps gras neutres par les acides était impossible sur une grande échelle, est uniquement l'albumine qui se trouve, dans les enveloppes dont il a été question, avec la fibrine et la gélatine, et entoure la matière grasse proprement dite.

Partant donc de ce point, j'ai trouvé, et annoncé déjà en 1869, une méthode nouvelle et rationnelle qui, après cinq années d'exploitation en grand, s'est montrée de tout point avantageuse.

Les difficultés qui proviennent de l'albumine coagulée n'ont été, dans toutes les méthodes connues jusqu'à présent ou appliquées, attaquées que par des moyens empyriques. L'albumine coagulée est soluble dans les alcalis caustiques concentrés, ainsi que dans l'eau ou la vapeur dont la température s'élève à 160° centigrades.

Dans l'ancienne saponification par la chaux, la transformation, à laquelle on donne le nom d'empâtage, n'est autre chose que la dissolution de l'albumine qui rend possible la formation du savon calcaire et la séparation de l'hydrate de glycérine. Toutefois, ces deux opérations ne se font pas l'une sans l'autre. De là, le grand excès de chaux dont on a besoin relativement à celle qu'on peut considérer comme étant, chimiquement parlant, rationnelle, ou 9.2 pour 100. Dans la méthode de distillation et dans celle des autoclaves, avec ou sans chaux, on écarte la difficulté que présente l'albumine par une température très-élevée.

L'opération, à laquelle on donne l nom d'acidification ou saponification acide, n'est en aucune façon une décomposition. Les mots saponification acide constituent une expression tout particulièrement impropre. C'est une erreur qui dure depuis quarante années de croire qu'il se forme ainsi des acides doubles qu'on a appelés sulfostéarique, etc. Après que l'acidification est complète, le corps gras lavé avec l'eau est toujours un corps gras neutre, et avec les prétendus acides doubles on ne parvient pas à former des sels doubles. Après l'acidification par l'acide sulfurique concentré, on n'observe plus de traces de formation de la glycérine. Comment, en effet, la chose serait-elle possible? Pour qu'il y ait formation de l'hydrate de glycérine, l'eau est indispensable, mais le premier hydrate ou l'acide sulfurique à 66°.Baumé n'abandonne pas d'eau. Seulement quand on pousse très-haut la température dans l'acidification, il y a dégagement d'acroléine, indice d'une destruction de la glycérine.

L'acidification, considérée sous le point de vue rationnel, n'est qu'une opération préparatoire, ayant pour objet de briser les enveloppes albumineuses, ou de les corroder ou carboniser en partie. Elle n'a pas d'autre but et ne saurait en avoir d'autre. C'est, néammoins, ce qu'on n'a pas reconnu et qui explique pourquoi, dans les diverses fabriques, on acidifie de cent manières différentes. On peut, en effet, atteindre ce but par des voies diverses en faisant alterner les quatre facteurs qui sont ici en jeu, à savoir la température, la quantité de l'acide, le poids spécifique de celui-ci et la durée de l'action. Mais comme on a ignoré ou méconnu l'objet de l'opération, on a partout acidifié d'une façon empyrique ou de la manière la plus arbitraire, et cela dans toutes les directions, par exemple depuis la durée de une et demie à deux minutes jusqu'à six à huit heures, toujours dans l'idée fixe et fausse qu'il se formait des acides doubles.

Dans une acidification rationnelle il ne doit y avoir que les enveloppes qui noircissent, et les enveloppes ne sont solubles ni dans le corps gras ni dans les acides gras. Si, en réalité, la solution noircit, c'est seulement parce qu'une portion de la matière grasse proprement dite a été brûlée, ce qui ne doit jamais se présenter dans une acidification opérée dans les règles. D'ailleurs il est évident que, dans la plupart des cas, l'opération est surmenée par une durée trop prolongée, une température trop élevée ou un excès d'acide, et il est facile de comprendre pourquoi M. Frémy recommande avec raison, dans la pratique, une action instantanée de l'acide.

Lorsque l'acidification est terminée, le corps gras neutre est pour ainsi dire déshabillé, c'est-à-dire débarrassé des enveloppes, ou du moins celles-ci sont suffisamment crevées ou

corrodées pour que le contenu des globules puisse s'écouler librement au dehors. Le corps est alors dans l'état où il peut se laisser décomposer, et c'est ce qui a lieu en quelques heures, directement et rationnellement avec la quantité d'acide chimiquement nécessaire, à savoir, 4 à 4 $^1/_2$ pour 100 et l'eau indispensable. La cristallisation qui s'opère et les indices ordinaires montrent que la décomposition est terminée.

Après l'écoulement de l'eau chargée de glycérine, on trouve les acides gras plus ou moins colorés en noir. On peut alors les distiller. Le point de fusion varie, suivant la nature du suif employé, de 49 à 51° centigrades.

Le point principal de la nouvelle méthode est de rendre la distillation indispensable. Le but de cette opération avec surchauffage de la vapeur est de faire disparaître cette coloration noire, ou, pour parler plus correctement, les masses colorées dont la *nature est inconnue*, suivant le brevet de M. de Milly. Les masses noires sont les enveloppes albumineuses qui ont été partiellement carbonisées et qui nagent dans les acides gras. Il n'y en a qu'une portion relativement faible qui se précipite au fond, parce que leur poids spécifique est le même que celui des acides gras. Je suis parvenu à surmonter cette difficulté en soumettant les masses à une oxydation (par les agents d'oxydation connus), au moyen de laquelle on augmente le poids spécifique du tissu cellulaire albumineux dans le rappport de 0.9 à 1.3. Les masses colorées peuvent alors être précipitées, et on peut laver parfaitement les acides gras.

Les traitements ultérieurs, tels que pressage à froid et à chaud, sont les mêmes que dans les autres méthodes.

Comme résultat, on a constaté, pendant une période de cinq années où la méthode a été appliquée à Copenhague, dans la fabrique de M. O. F. Asp, ce qui suit :

On a recueilli du suif après décomposition complète, 95 pour 100 d'acides gras qui n'ont perdu, par l'oxydation et les lavages, que 2 pour 100. La glycérine s'est élevée à 6 $^2/_3$ pour 100 du suif, à 23°Baumé, et elle a été complétement exempte de tout acide organique.

L'acide oléique est, sous tous les rapports, le même que celui qu'on obtient par la saponification calcaire; mais il est plus riche en acides concrets, et très-recherché, non-seulement par les savonniers, mais aussi par les fabricants de draps.

L'acide stéarique est identique avec celui que procure la saponification par la chaux, seulement il est bien plus dur et d'un point de fusion qui s'élève de 58 à 60° centigrades. La quantité de la stéarine s'élève jusqu'à 55 à 60 pour 100 du suif.

Il convient encore de signaler, comme des avantages, que la méthode peut être appliquée sans obstacle dans les temps les plus chauds de l'année, qu'elle ne présente aucun danger, parce qu'on n'y travaille à la vapeur qu'à cuve ouverte, et qu'en évitant toutes les températures élevées, on se met à l'abri de l'action nuisible de celles-ci sur les acides gras. L'établissement et les frais d'usure et de réparations sont extrêmement modérés, parce qu'on n'a pas besoin d'appareils spéciaux. Ceux pour la main-d'œuvre sont aussi bien moindres, parce que toutes les opérations s'accomplissent dans une seule et même cuve. Enfin la méthode s'applique aussi bien aux corps gras d'origine animale qu'à ceux d'origine végétale, elle est même extrêmement avantageuse avec ces derniers quand elle est combinée avec la distillation.

Le procédé de fabrication de l'acide stéarique de M. le professeur Bock nous paraît non-seulement très-rationnel, mais aussi devoir amener des modifications économiques dans l'outillage des usines et dans la main-d'œuvre des opérations. A ce double titre, il mérite d'être pris en considération par tous les fabricants d'acides gras et de bougies stéariques.

Sur l'emploi rationnel des résidus de la préparation du gaz d'éclairage avec les os à la fabrication du sel ammoniac pur.

Par M. J. B. Divis.

L'auteur a recherché un procédé convenable et économique pour utiliser les résidus de la fabrication du gaz d'éclairage avec les os.

Ce procédé se recommande surtout aux fabriques de sucre qui préparent elles-mêmes leur

noir, et de plus les fabriques de charbon d'os y trouveront un moyen d'utiliser avantageusement leurs produits secondaires. La fabrique de sucre de Pardubitz en Bohême a mis, depuis deux années, ce procédé en pratique, et la quantité, la pureté et le bas prix du sel ammoniac ainsi fabriqué parlent hautement en sa faveur. La fabrique de Pardubitz prépare elle-même une partie du noir nécessaire à sa consommation dans le four à noir de M. Seber, qui, à raison de son excellente structure et de son fort rendement, a été adopté dans un grand nombre d'établissements sucriers. La quantité des lessives ou eaux ammoniacales brutes qu'on recueille varie suivant la nature des os entre 8 et 10 pour 100, et la proportion d'ammoniaque s'y élève de 7 à 9 pour 100. Enfin, l'huile animale qui en provient est environ de 1.7 à 2 pour 100.

Les eaux ammoniacales sont versées dans un vieux tonneau ayant contenu du pétrole et abandonnées deux ou trois jours pour que le goudron suspendu monte à la surface où on l'enlève avec une cuillère plate pour le jeter dans un tonneau et le traiter ultérieurement. Les eaux ainsi purifiées sont chauffées modérément, et on y ajoute une solution concentrée de chlorure de calcium en quantité suffisante pour qu'elles ne moussent plus par l'addition de l'acide chlorhydrique. On s'assure ordinairement de la saturation au moyen du papier de tournesol. Afin d'éviter un excès de chlorure de calcium, un ouvrier encore peu exercé doit laisser, sans le saturer, une portion de carbonate d'ammoniaque, ce qu'on reconnaît aisément en ce que le papier rouge de tournesol bleuit légèrement.

Le précipité volumineux et abondant de carbonate de chaux enveloppe les impuretés en suspension et les entraîne avec lui. On obtient ainsi une solution ammoniacale assez pure qui, au bout de quelques heures, est puisée au siphon. Au fond du vase à précipitation il se dépose une boue sale qui, soumise à la presse, fournit un bon engrais.

Dans l'opération qu'on vient de décrire il faut employer, comme il a été dit, une solution concentrée de chlorure de calcium, et la liqueur a besoin d'être légèrement chauffée. Cette opération est en conséquence incommode, parce que les solutions faibles de sel ammoniac attaquent pendant l'évaporation les capsules en fer en même temps qu'il y a dégagement d'ammoniaque avec dissolution de quantité équivalente de fer, et alors sa solution ammoniacale contient un sel double de chlorure de fer et d'ammonium. Si au contraire la précipitation a lieu à froid, il y a une portion du chlorure de calcium qui reste sans se décomposer.

La solution ammoniacale décantée est parfaitement limpide avec une légère teinte jaune. On la porte à l'ébullition dans un vase en fer; il s'élève à la surface une quantité assez notable d'impuretés suspendues qu'on enlève à l'écumoire. La liqueur est alors filtrée chaude, ce qui s'exécute dans une cuve en bois haute de $1^m.25$ à $1^m.50$, et seulement de $0^m.45$ à $0^m.60$ de diamètre. Cette cuve est garnie d'un double fond qu'on couvre de paille et d'un mélange de charbon de bois en grains fins, de coke et de vieux charbon d'os. On décante la liqueur chaude dans le haut, et on soutire celle entre les fonds par un robinet. L'intérieur de ce filtre reste cinq à six jours en activité, et on le revivifie en versant à plusieurs reprises de l'eau bouillante dessus, et en employant l'eau malpropre qui s'écoule à la préparation du chlorure de calcium.

L'évaporation de la liqueur filtrée se fait dans une chaudière peu profonde engagée dans la maçonnerie de l'usine à gaz, et le rampant du foyer se rend dans la cheminée de cet établissement, ce qui procure un fort tirage. Pour que les vapeurs odorantes qui se dégagent pendant l'ébullition ne fatiguent pas l'ouvrier ou les environs, on peut se servir d'un couvercle en bois portant au centre un tuyau en tôle de 15 centimètres de diamètre qui communique aussi avec la cheminée. Mais si la précipitation et la filtration ont été opérées convenablement, cette précaution est superflue, car la majeure partie de l'empyreume a déjà été éliminée.

A mesure que la liqueur se concentre, il se dépose des cristaux de sel. Une agitation fréquente pour en former le grain n'est pas nécessaire, parce que l'ébullition la maintient constamment en mouvement. Ce n'est que lorsque les parois de la chaudière sont déjà sèches qu'on détache de temps à autre les cristaux avec un ringard en bois, afin d'empêcher qu'ils ne se subliment. A mesure que la liqueur diminue par évaporation, on la remplace par de la nouvelle. On arrête le feu lorsqu'il s'est déjà formé sur le fond une couche de sel grenu de

7 à 8 centimètres d'épaisseur, et que la surface s'est recouverte d'une croûte assez épaisse.

La masse est alors versée dans les formes bouchées semblables à celles pour le sucre brut, et agitée vigoureusement avec un mouveron en bois. On provoque ainsi la formation du grain fin qui ne conserve pas d'eau-mère à l'intérieur. Les formes sont placées aussi verticalement que possible sur un lit en bois, et dès que la masse est entièrement prise et refroidie, on ouvre le bouchon à la pointe, et on désobstrue l'orifice avec un bâton pointu, afin de faciliter l'égouttage des pains de sel ammoniac. Dès que les eaux-mères sont écoulées jusqu'à la tête, on procède au terrage du pain, opération à laquelle on procède d'une manière analogue au terrage du sucre. On enlève la croûte supérieure du pain sur une épaisseur de 25 à 30 millimètres, et cette croûte sert à faire le premier terrage. La deuxième et troisième épuration s'exécute en dissolvant le pain net dans l'eau chaude pour obtenir une dissolution concentrée qui, en refroidissant, laisse des cristaux en abondance. Le terrage ne se fait naturellement qu'avec des solutions concentrées, afin de ne pas provoquer des dissolutions qui déterminent une perte sur le produit du premier jet. Le pain humide terré est extrait de la forme et placé sur une planche où il est exposé aux rayons chauds du soleil, et pour hâter sa dessiccation complète, on le brise et le pile, ce qui s'éxécute aisément avec un pilon de bois.

Les eaux-mères qui s'écoulent des pains et la deuxième solution ammoniacale claire sont portées à l'ébullition dans une chaudière, filtrées et de nouveau cuites en grain. Les eaux de deuxième terrage sont recueillies à part et conservées pour un second terrage. Sur les parois et au fond de la cuve en bois se développent avec le temps de beaux et gros cristaux cubiques (généralement le sel ammoniac cristallise en petits octaèdres ou en aiguilles fines) qui se réunissent en druses scaliformes, possèdent une coloration semblable à celle de la topaze brûlée, et se distinguent par la netteté de leurs faces et de leurs arêtes. Ces cristaux candis sont rejetés dans la lessive ammoniacale et purifiés par filtration.

Une analyse du sel ammoniac ainsi fabriqué a montré qu'il était composé de :

Chlorure d'ammonium (dosé à l'état de platino-chlorure d'ammmonium).....	95.3
Eau.....	4.2
	99.5

Il ne renferme aucune trace de chaux et seulement des traces très-légères d'empyreume. On n'y constate pas de fer. D'après l'auteur :

100 kilogrammes de sel reviennent à.....	45 fr.
et, comme ces 100 kilogrammes se débitent au prix de	113
le bénéfice net par quintal est de.....	68 fr.

M. Divis a ensuite dressé un tableau sur la richesse en sel de quelques solutions d'après la mesure de la densité prise à l'aréomètre de Balling.

Degré de Balling.	Poids en centièmes de sel ammoniac.
0°.5	1.0 pour 100.
0°.8	1.5 —
1°.2	2.0 —
1°.6	2.5 —
2°.1	3.0 —
2°.6	3.5 —
3°.1	4.0 —
3°.6	4.5 —
4°.2	5.0 —

Quant à l'emploi de l'huile animale, on s'en sert pour préparer une bonne matière de graissage, ou on l'utilise, comme les résidus du pétrole, pour fabriquer un gaz d'éclairage brillant. Pour ce dernier usage, il faut débarrasser complétement l'huile de la lessive ammoniacale adhérente et la faire sécher. A cet effet, on étale cette huile humide sur une grande surface, et on y plonge des fragments de houille qu'on expose à l'air. On essaiera, à la fabrique de sucre de Pardubitz, si on ne pourrait pas charger les cornues avec la houille en y ajoutant de petits fragments de coke trempés dans l'huile et séchés. Soumise à la distillation, l'huile

animale développe un gaz donnant une lumière pure et claire, en laissant une masse ressemblant à de l'asphalte qui peut très-bien servir de vernis sur le fer et le bois.

Voilà un côté avantageux de la fabrication du noir d'os par l'appareil de M. Seber, et le temps n'est pas éloigné où il n'y aura pas de fabrique ou de raffinerie de sucre qui ne puisse se procurer à bas prix un charbon d'os pur et irréprochable qu'elles feront fabriquer elles-mêmes dans les fours décrits ci-dessus.

Désinfectant et purifiant perfectionné.

L'invention de M. W. Crookes consiste à mélanger ensemble l'acide sulfureux et l'acide carbolique (phénique), ou à faire passer l'acide sulfureux dans ce dernier, produisant par l'une ou l'autre méthode un ou plusieurs composés possédant des propriétés désinfectantes, purifiantes et antiseptiques d'une nature certainement bien supérieure à celle des constituants, lorsque ceux-ci sont employés séparément.

Une autre partie de son invention consiste dans l'emploi de l'acide crésylique, ou autre homologue de l'acide carbolique, ou du liquide connu dans le commerce sous le nom de *créosote*, ou de tout autre mélange de ceux-ci, au lieu de l'acide carbolique lui-même.

Nouvelles de la Société chimique.

Cette Société vient de constituer son formidable état-major pour 1874. Sont maintenus ou nommés, pour cette année ;

Président d'honneur ? M. Dumas.
Président annuel : M. Ad. Wurtz.
Vice-Présidents : MM. Berthelot, Ph. de Clermont, Arm. Gautier, Jungfleisch.
Secrétaires : MM. J. Bouis et Ed. Willm.
Vice-Secrétaires : MM. G. Salet et Terreil.
Trésorier ! ! M. Eug. Caventou.
Archiviste : M. Ed. Grimaux.
Membres du Conseil : MM. G. Bouchardat, Cailliot, Cornu, Déhérain, Fordos, Friedel, Aimé Girard, Ch. Girard, Lamy, Lauth, Riban, Schutzenberger.
Membres du Conseil non résidants : MM. Dessaignes, Favre, Kuhlmann, Malaguti.

Total : 28 gros bonnets, c'est-à-dire trois fois plus que de membres assistants les jours de cérémonie.

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Roses et Rosiers.

M. Donnaud, libraire-éditeur, rue Cassette, à Paris, vient de publier un magnifique ouvrage ayant pour titre : *Roses et Rosiers*. Nous avons parcouru ce livre avec le plus grand intérêt, nous ajouterons même avec plaisir, et nous avons pu nous convaincre qu'il est non-seulement destiné aux horticulteurs, mais encore aux amateurs et aux gens du monde.

Ce livre, édité avec un très-grand luxe, contient plus de 300 pages in-8° ; il est divisé en trois parties : 1° Histoire, culture, multiplication et emploi des rosiers ; 2° description et figure des plus belles variétés de roses ; 3° liste des plus belles variétés de rosiers cultivés.

La doctrine et la théorie ne suffisent pas toujours, il faut voir. En éditeur intelligent et habile, M. Donnaud l'a bien compris ; aussi voyons-nous dans le livre des roses 48 planches représenter fidèlement les plus belles roses dessinées et coloriées avec un très-grand art ; on les prendrait volontiers pour des roses coupées. Chacune de ces fleurs a sa monographie rédigée par les hommes les plus compétents.

En résumé, le livre édité par M. Donnaud ne laisse rien à désirer et nous ne saurions trop le recommander à tous les amateurs de l'utile et du beau. — Prix de ce volume : 30 francs.

40409 Paris. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE, et COCK, rue de Rivoli, n° 144.

LIBERTÉ. — ÉGALITÉ. — FRATERNITÉ.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE.

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES.

Travaux publiés à l'étranger.

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES.

JOURNAL MENSUEL.

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.
On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

387e Livraison. MARS. Année 1874.

SOMMAIRE.

Pages

Les produits chimiques à l'Exposition de Vienne; par M. E. Kopp. 195

Appréciation des méthodes pour analyser l'eau; par M. F. Tiemann. 199

Sur les produits de transformation de l'amidon; par M. Cornelius O'Sullivan 210

De l'emploi du savon dans l'industrie textile; par M. le docteur H. Vohl, à Cologne..... 217

Notice sur la glycérine; par M. Fr. Nitsche..... 222

Étude sur la bière. Nouveau procédé de fabrication pour la rendre inaltérable; par M. L. Pasteur..... 225

Fabrication et raffinage du sucre; par M. P. Lagrange..... 230

Comptes-rendus des mémoires publiés dans le Bulletin de la Société chimique de Berlin; par M. F. Reverdin..... 252

Sur quelques dérivés de la diphénylamine. — Sur la combinaison de l'aldéhyde monochlorée avec la benzine. — Sur les composés nitrés de la série grasse. — Sur la synthèse du phénanthrène au moyen du toluène. — Action de la chaleur sur le méthyldiphénylamine. — Sur les dérivés du diphényle. — Action des alcalis sur les nitramines. — Sur le cœrulignon. — Sur le diphényléthane. — Sur la constitution de l'anthracène. — Sur la carbodiphénylimide..... 252

Académie des sciences..... 262

SÉANCE DU 26 JANVIER. — Diverses réactions des composés oxygénés de l'azote; par M. Berthelot. — Production de la levûre de bière dans un milieu minéral sucré; par M. Pasteur. — Réponse à M. Pasteur concernant la transformation de la levûre de bière en *penicillium glaucum*; par M. Trécul. — Discussion à ce sujet. — Acétylène liquéfié et solidifié sous l'influence de l'effluve électrique; par MM. P. et A. Thenard. — Intervention de M. Berthelot dans le récit de cette expérience. — Nouvelles observations faites par M. Nordenskööld dans les régions polaires. — Le métal à canon (extrait de la brochure de M. Fremy). — Élection de M. P. Gervais dans la section d'anatomie et zoologie. — Sur la réunion bout à bout des fibres nerveuses sensitives avec des fibres nerveuses motrices; par M. A. Vulpian. — Sur la présence d'une proportion considérable de nitre dans deux variétés d'*Amarantus*; par M. Boutin. — Observations très-justes de M. Boussingault à ce sujet. — Sur la théorie du vol des oiseaux; par M. Planavergne. — Communication phéniquée du docteur Déclat. —

Page

Candidature de M. Vulpian. — Sur la production des cristaux d'oxalate de chaux et de phosphate ammoniaco-magnésien ; par M. E. Monnier, etc., etc..... 262

Séance du 2 Février. — Note sur le magnétisme. Réponse à M. Gaugain ; par M. Jamin. — M. Dumas met sous les yeux de l'Académie un tube dans lequel MM. Thenard ont obtenu la condensation de l'acétylène. Pourquoi ne pas le montrer pour deux sous? — Élection de M. Tisserand comme correspondant de la section d'astronomie. — Des conditions dans lesquelles le plomb est attaqué par l'eau ; par M. A. Bobierre. — Discussion. — M. Balard et sa petite note. — Action des eaux économiques ordinaires et distillées, ainsi que de l'eau de mer distillée, sur le plomb et les réfrigérants en étain des divers appareils distillatoires ; par M. L. Besnou. — Note sur la laitue cultivée et son eau distillée. Vieille observation datant de quarante-cinq ans, de MM. Ader et Quesneville fils. — Nouvel envoi de minéraux, de M. Domeyko. — Sur l'écoulement des liquides dans les tubes capillaires ; par M. A. Guerout. — Chimie appliquée à la physiologie, à la pathologie et à l'hygiène. Nouvel ouvrage de M. A. Gautier. — Nouvelle balance Deleuil. — Sur la fermentation ammoniacale de l'urine ; par M. A. Laillet, etc., etc..... 268

Séance du 9 Février. — Installation au fauteuil de M. Paul Gervais, le nouvel académicien. — Sur la cristallisation du verre ; par M. Péligot. — Action de l'eau sur le plomb ; par M. Balard. — Choix d'un professeur pour le Collége de France. — M. Gerbe est désigné par l'Académie ; le ministre nomme M. Balbiani. — Sur un moyen de préserver les vignes menacées par le Phylloxera ; par M. Vergne. — Sur la résistance des tubes de verre à la rupture ; par M. L. Cailletet. — Sur la dureté et la densité du charbon de sucre pur ; par M. E. Monnier. — Projet de voyage en ballon de M. Croce-Spinelli. — Courte réponse de M. Gaugain à M. Jamin. — L'hiver de 1874 ; par M. de Tastes, etc., etc..... 273

Séance du 16 Février. — Sur les eaux acides qui prennent naissance dans les volcans des Cordillières ; par M. Boussingault. — Rapport sur un mémoire de M. Marey, concernant le point d'appui de l'aile sur l'air ; par M. Tresca. — De l'action des eaux douces sur le plomb métallique ; par MM. Mayençon et Bergeret. — Faits pour servir à l'histoire de la levûre de bière ; par M. Paul Schutzenberger. — De l'anesthésie produite chez l'homme par les injections de chloral dans les veines ; par M. Oré, etc., etc. 277

Note relative aux fermentations ; par M. Ch. Blondeau..... 282

Prix de la Société de Mulhouse pour 1874..... 284

Faits divers..... 286

Publications nouvelles..... 287

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Chimie inorganique élémentaire ; leçons professées à la Faculté de médecine ; par Edouard Grimaux, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris. — 1 vol. in-18 avec figures. — Prix : 5 francs. — Chez Germer Baillière, rue de l'École-de-Médecine, 17.

Problèmes plaisants et délectables qui se font par les nombres ; par Claude-Gaspar Bachet, sieur de Méziriac. — 3e édition, revue, simplifiée et augmentée ; par A. Labosne, professeur de mathématiques. — Réimpression d'amateur sur carré vergé. — Prix : 6 francs. — Édité par Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55.

LES PRODUITS CHIMIQUES A L'EXPOSITION DE VIENNE (1).

Par M. E. Kopp.

(Traduit de l'allemand par M. Noelting, préparateur de chimie à l'École polytechnique fédérale de Zurich.)

Le groupe III de l'Exposition universelle de Vienne, comprenant les industries chimiques, avait d'abord été subdivisé, par la direction générale autrichienne, en dix sections. Un certain nombre de catalogues, comme par exemple les catalogues français et suisse, s'étaient conformés à cette division.

Plus tard, ces dix sections furent réduites à cinq, et ce dernier mode de classement servit de base à la constitution du jury du groupe III.

Le personnel du jury international du groupe III, *Industries chimiques*, se composait de 37 jurés, 1 délégué et 6 experts, en tout 44 membres.

Le jury se constitua de la manière suivante :

Bureau de l'ensemble du groupe III.

Président.....	A.-W. Hofmann, professeur à l'Université de Berlin.
Vice-présidents.....	Ad. Würtz, doyen de la Faculté de médecine de Paris;
	H. Hlasiwetz, professeur à l'École polytechnique de Vienne.
Rapporteur.....	H. de Fehling, professeur à l'École polytechnique de Stuttgart.
Secrétaire.....	J. Beilstein, professeur à l'Institut technologique de Saint-Pétersbourg.

Ire Section. — *Grande industrie chimique.*

Président.....	J.-T.-P. Chandelon, professeur à l'Université de Liége.
Vice-présidents.....	L.-A.-H. Kunheim, conseiller intime de commerce, de Berlin;
	Don J.-T. Munoz de Luna, professeur à l'Université de Madrid.
Rapporteur.....	F. Beilstein, professeur à Saint-Pétersbourg.
Membres.....	C.-E. Bergstrand, professeur à l'Académie centrale d'agriculture de Stockholm;
	G. Candiani, fabricant à Milan;
	Gastinel Bey, directeur du laboratoire chimique du Caire;
	K.-F. Kuhlmann, fabricant à Lille;
	E. Seybel père, fabricant à Vienne.
Délégué.....	A. Gérard, fabricant à Paris.
Experts.....	Paul Seybel fils, fabricant à Vienne;
	A. Fourcade, fabricant à Paris.

IIe Section. — *Produits chimiques et pharmaceutiques.*

Président.....	H. de Fehling, conseiller intime, de Stuttgard.
Vice-président.....	H. Hlasiwetz, professeur à Vienne.
Rapporteur.....	Hvoslef, professeur à l'Université de Christiania.
Membres.....	A. Benzon, pharmacien et fabricant à Copenhague;
	Lamy, professeur à l'École centrale de Paris;
	W. Löbisch, docteur en médecine;
	J. Pizarro, du Brésil.
Expert.....	E. Jobst, fabricant à Stuttgart.

(1) Nous recevons enfin le commencement de l'Exposition de Vienne, que nous n'avons pas voulu annoncer à nos lecteurs avant d'être bien certain que ce travail pourrait nous être livré, ce qui pouvait ne pas avoir lieu si le gouvernement suisse, pour lequel il a été écrit, s'y était opposé. Nous ne donnons que quelques pages dans ce numéro, mais nous avons de quoi faire un grand article la prochaine fois. Dr Q.

IIIe Section. — *Industrie des graisses.*

Président.....	R. Wagner, professeur à l'Université de Wurzbourg.
Vice-président.....	Le docteur C. de Nendtwich, professeur à l'École polytechnique royale de Pesth.
Rapporteur.....	L. Serrurier, fabricant à Amsterdam.
Membres.....	K. Bonkowski-Effendi, professeur à l'Académie de médecine de Constantinople;
	C. Cannizzaro, professeur à l'Université de Rome;
	L. Chiris, fabricant à Grasse (France);
	G. Hartl, fabricant à Vienne;
	F. Kochmeister, président de la chambre de commerce et d'industrie de Pesth-Ofen, à Pesth;
	C. Mosch, fabricant à Pesth;
	J. Navarro Reverter, de l'Espagne;
	E. Verson, directeur de l'*Istituto baccologico* à Padoue.

IVe Section. — *Produits de la distillation sèche.*

Président.....	C. Hochstetter, fabricant à Vienne.
Vice-président.....	C. Calvert, fabricant à Manchester.
Rapporteur.....	M. Matscheko, fabricant à Vienne.
Membre.....	B. Hübner, fabricant à Zeitz (Allemagne).

Ve Section. — *Matières colorantes, produits pyrotechniques et produits chimiques divers.*

Président.....	A.-W. Hofmann, de Berlin.
Vice-président.....	A. de Schrœtter, directeur de la Monnaie centrale à Vienne.
Rapporteur.....	E. Kopp, professeur à l'École polytechnique de Zurich.
Membres.....	J. Lawrence-Smith, du Kentucky;
	G. Wunder, professeur à l'École supérieure des arts et métiers de Chemnitz.
	Ad. Würtz, membre de l'Institut de Paris.
Experts.....	E. Ador, de Genève;
	E. Privoznik, chimiste de la Monnaie centrale à Vienne;
	H. Wickelhaus, professeur à l'Université de Berlin.

Il ne sera pas inutile de faire remarquer ici qu'on avait attribué à la cinquième section, comprenant déjà les matières colorantes et pyrotechniques, ainsi que les produits chimiques divers, tous les produits qui ne rentraient pas nettement dans aucune des autres sections, et que, par suite, la section V avait à juger plus d'exposants que les quatre autres sections réunies.

Pour ce qui concerne la valeur des différentes récompenses, le groupe III, après de longs débats, avait décidé à une grande majorité de n'accorder le diplôme d'honneur qu'à des mérites tout à fait exceptionnels et tout particulièrement remarquables, et d'attribuer à la médaille du progrès un rang plus élevé qu'à celle du mérite. Les médailles aussi ne furent accordées que pour des résultats très-considérables et vraiment méritoires.

Des travaux purement scientifiques et n'ayant aucun caractère industriel, quelle que fût d'ailleurs leur valeur, ne purent point être récompensés par des prix, parce que le jury partait du principe que, dans le groupe III, des produits industriels et techniques seulement devaient être soumis à son jugement.

Le jury, dans ses travaux, attribuait une valeur considérable à la façon dont les questionnaires avaient été remplis par les exposants. Des indications exactes sur la méthode de fabrication, la grandeur de la production, sur les perfectionnements introduits, etc., faisaient toujours une impression favorable.

Nous ne devons pas passer sous silence qu'en général les questionnaires de la Suisse et de l'Allemagne avaient été remplis avec plus de soin et d'exactitude que ceux de beaucoup

d'autres pays, circonstance à laquelle le jury n'a pas manqué de rendre pleine et entière justice.

SECTION I. — *Les produits chimiques par excellence trouvant un grand emploi dans les industries les plus diverses.*

La grande industrie chimique a principalement pour objet la fabrication des trois acides les plus importants, c'est-à-dire l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique, puis celle du sel marin, du sulfate et du sel de soude, ainsi que du carbonate de soude cristallisé, enfin du chlorure de chaux et quelquefois aussi du chlorate de potasse.

La fabrication de ces produits constitue, pour ainsi dire, un cercle fermé et forme l'objet de l'usine chimique dans son vrai sens. (Très-souvent on achète le sel, et, comme il se trouve tout formé dans la nature, il a été souvent exposé dans le premier groupe à Vienne.)

A ces produits principaux viennent s'ajouter quelques corps simples, comme le soufre, le phosphore et l'iode, puis une série de sels dont les plus importants, classés d'après leurs bases, sont :

Les sels de potasse (chlorure de potassium, nitrate, carbonate, chromate, prussiate de potasse, crème de tartre),

Les sels de soude (verre soluble, borate de soude),

Les sels ammoniacaux (chlorhydrate, sulfate et carbonate d'ammoniaque),

Les sels de baryte et de magnésie (surtout les sulfates), les aluns et le sulfate d'alumine.

Les sels de fer, comme le vitriol vert et les mordants ferriques,

Les sels de cuivre (vitriol bleu),

Les sels et les mordants d'étain,

Enfin quelques acides organiques, tels que les acides acétique, oxalique et tartrique.

Pour mieux faire comprendre l'état actuel de l'industrie des produits chimiques chez les différentes nations, et pour faciliter la comparaison, il sera utile de faire un résumé succinct des perfectionnements et des découvertes qui ont été introduits dans cette branche depuis l'Exposition de Paris en 1867.

On verra par là même quelles améliorations ou même quelles méthodes nouvelles seraient à introduire dans les usines de divers pays moins avancés que les autres.

Nous commencerons naturellement par la fabrication de l'acide sulfurique, comme étant la plus importante et influant le plus sur le développement de l'industrie chimique.

Depuis six ans, la production de l'acide sulfurique s'est augmentée de plus de la moitié. En Allemagne, par exemple, elle est montée de 1,130,000 quintaux (de 50 kilogrammes) à 1,690,000 quintaux.

Quoiqu'il ait été introduit dans l'extraction du soufre de ses minerais, des perfectionnements qui en rendent la production plus économique et plus abondante, les pyrites de fer ont cependant continué de le remplacer de plus en plus.

Des quantités énormes de pyrites espagnoles, françaises (des environs de Lyon), norwégiennes, belges, westphaliennes et italiennes sont aujourd'hui employées à la fabrication de l'acide sulfurique. En conséquence, on a partout porté plus d'attention aux gisements de pyrites. Sous ce rapport, la Suisse n'est pas non plus restée en arrière; les pyrites du Valais trouveront probablement, dans les temps les plus prochains, un emploi utile et lucratif (dans l'usine de produits chimiques à Wylen, près de Bâle, qui est en ce moment en voie de construction). Jusqu'à présent, l'établissement de MM. Schnorff, à Uetikon, sur le lac de Zurich, a fait venir ses pyrites de Lyon.

Le soufre des pyrites est oxydé par un grillage dans des fours spéciaux, appelés *fours à pyrites*, à l'état d'acide sulfureux (d'après des analyses récentes, aussi en partie à l'état d'acide sulfurique anhydre) qui est conduit dans des chambres de plomb pour y être transformé en acide sulfurique de 50 à 52° Baumé.

En 1867, on connaissait les fours ordinaires pour la pyrite en morceaux et les fours Perret et Gerstenhœfer pour la pyrite en poudre, ainsi qu'un four à étages, très-simple, mais donnant pourtant d'excellents résultats. Dans ce four, la pyrite en poudre est toujours amenée de l'étage supérieur à l'inférieur et, répandue en couche mince sur des plaques horizontales

en pierres ou en poterie, elle se trouve exposée à un courant d'air ascendant. Un perfectionnement adapté à ce fourneau consiste à faire passer les vapeurs ardentes d'acide sulfureux au-dessous de l'étage inférieur, avant de les faire monter dans le tuyau qui les conduit dans les chambres de plomb, afin qu'elles y abandonnent une partie de leur chaleur qui est utilisée ainsi au chauffage de cet étage inférieur.

Le grillage est d'ailleurs si complet, dans de pareils fours, que le résidu, consistant principalement en peroxyde de fer, ne contient guère en moyenne plus de 1 pour 100 de soufre.

En 1871, Hasenclever et Helbig (de l'usine Rhénania près Aix-la-Chapelle) ont construit un fourneau dans lequel, comme dans celui de Perret, on peut brûler à la fois des morceaux et de la poudre de pyrite. Cette dernière, qui se trouve en provision dans un réservoir au-dessus du four, glisse sur des plaques inclinées et disposées en zig-zag dans l'intérieur de ce four, de telle sorte qu'un mouvement descendant de la masse pulvérulente compacte n'est possible que lorsqu'on enlève en bas la pyrite dont le grillage est déjà achevé. De cette façon, il est possible de laisser séjourner les pyrites plus ou moins longtemps dans le foyer de grillage alors qu'elles sont plus ou moins faciles à griller, et d'oxyder complétement aussi la grenaille, c'est-à-dire les morceaux de pyrite de dimensions un peu plus considérables. Les vapeurs ardentes d'acide sulfureux provenant d'un four à pyrite en morceaux, situé près de là ou bâti côte à côte, passent en zig-zag au-dessus de la poudre et des grenailles de pyrite, les chauffent, effectuent leur grillage par l'excès d'oxygène qu'ils contiennent, et les gaz sulfureux réunis sont enfin conduits dans les chambres de plomb.

Ce four a l'avantage incontestable d'épargner beaucoup de main-d'œuvre, mais d'un autre côté sa construction est coûteuse et, ce qui tombe bien plus en considération, il ne brûle, dans un temps donné, qu'une quantité moins considérable de pyrite en poudre, et le grillage est loin d'être complet, car les résidus contiennent toujours plusieurs pour 100 de soufre.

Tout bien considéré, nous sommes de l'avis que le four simple et peu coûteux, tel qu'il existe chez Malétrat, à Dieuze, et chez Schnorff, peut très-bien soutenir la concurrence du four Hasenclever-Helbig.

Dans ces derniers temps, on a commencé à employer, pour la fabrication de l'acide sulfurique, non-seulement les pyrites de cuivre faciles à griller (surtout dans les principautés de Galles, en Angleterre), mais aussi les galènes ou sulfures de plomb dont le traitement offre plus de difficultés et surtout des blendes ou sulfure de zinc.

MM. Hasenclever et Helbig ont, à cet effet, construit un four très-ingénieux permettant d'utiliser 80 pour 100 du soufre contenu dans les blendes; le four a déjà été introduit dans différentes localités, en Allemagne, en France, en Danemark et en Belgique. Ce four consiste essentiellement en un four à griller et en une espèce de moufle dont le sol fait un angle de 42 degrés avec l'horizon. La blende est grillée à l'aide de combustible. Les gaz provenant de la combustion passent à travers le four à griller, contournent ensuite la moufle, passent au-dessous des plaques qui forment la sole du plan incliné et passent de là dans la cheminée. Les minerais glissent de haut en bas dans la moufle qui forme un angle d'environ 33 degrés. Afin que la couche du minerai ne devienne pas trop épaisse, on a adapté, de 50 en 50 centimètres cubes, des pans de séparation : ceux ci ne touchent pas le sol inférieur, mais permettent au minerai de glisser en bas par la fente qu'ils laissent, et il résulte de cette disposition que la couche de minerai reste toujours mince. Les pans de séparation ont des ouvertures pour le passage des gaz; ces ouvertures, disposées alternativement à droite et à gauche, forcent les gaz de passer lentement en zig-zag sur toutes les couches de minerai et de se charger ainsi suffisamment d'acide sulfureux.

La Rhénania avait exposé, dans la section allemande, de jolis modèles de ce four à blende et du four à pyrite mentionné ci-dessus. Ces modèles se trouvent actuellement dans les collections chimiques de l'Université de Strasbourg.

Il est encore à mentionner que la masse de Laming, mélange d'hydrate d'oxyde de fer, de sulfate de chaux et de chaux hydratée, employée dans les usines à gaz pour absorber les composés sulfurés contenus dans le gaz d'éclairage, dans laquelle s'amasse avec le temps

une quantité considérable de soufre, est employée également avec avantage pour fournir le soufre aux chambres de plomb.

(*La suite à la prochaine livraison.*)

APPRÉCIATION DES MÉTHODES POUR ANALYSER L'EAU.

Par M. F. TIEMANN.

(Extrait des *Comptes-rendus de la Société chimique de Berlin*, 1873, n° 13.)

A l'occasion de la publication d'une nouvelle édition d'une excellente brochure de M. W. Kubel (*Essai de l'eau destinée aux usages industriels, domestiques et alimentaires*), je fus obligé de soumettre à un nouvel et rigoureux examen les diverses méthodes, devenues très-nombreuses dans ces derniers temps, qu'on a proposées pour doser dans une eau naturelle ses éléments ordinaires, ainsi que les impuretés qui souvent s'y rencontrent. Ces recherches comparatives, pour lesquelles plusieurs des messieurs qui travaillent dans le laboratoire de l'Université de Berlin m'ont obligeamment prêté leur concours, ont conduit à quelques résultats qui sont d'un intérêt général pour les chimistes, parce qu'ils confirment ou démontrent des faits déjà antérieurement constatés, mais contestés depuis ; c'est pour cette raison que j'ai osé les soumettre à la Société.

Ce sont principalement les modes de détermination de la dureté (du magnésium), de l'acide sulfurique, de l'acide azoteux, de l'acide azotique, de l'ammoniaque, de l'hydrogène sulfuré et des matières organiques de l'eau, qui ont soulevé de longues et fréquentes discussions, et c'est à ces points de vue que la révision des diverses méthodes d'analyse était à désirer.

DÉTERMINATIONS DE LA DURETÉ.

Ces déterminations, qui font connaître la quantité de terres alcalines contenue dans une eau donnée, se font toujours au moyen d'une solution de savon ; elles sont fondées, comme on sait, sur la double décomposition de l'oléate de potasse du savon et des sels de chaux et de magnésie ; il se sépare des combinaisons calcaires et magnésiennes, et lorsque la décomposition est complète et qu'il reste un léger excédant de savon, le liquide fait mousse lorsqu'on l'agite.

A différentes époques, il s'est formé pour le dosage de la dureté de l'eau trois méthodes différentes. Ce sont : la plus ancienne, donnée originairement par Clark (1), et à laquelle on a depuis fait subir des modifications nombreuses, mais non essentielles ; celle de Boutron et Boudet, et celle de Wilson (2).

Toutes les trois exigent, pour leur exécution, des volumes rigoureusement déterminés de l'eau à essayer, de sorte qu'avec ces méthodes il n'est pas indifférent de déterminer la dureté d'une eau sur 10.50 ou 100 centimètres cubes de cette eau, toutes les autres circonstances restant les mêmes ; de plus, par ces méthodes, la recherche de la dureté de l'eau n'est possible que lorsqu'elle ne dépasse pas certaines limites déterminées, et lorsqu'il s'agit d'une eau crue, il est nécessaire de la diluer jusqu'à un certain volume (volume normal) avec de l'eau distillée.

Clark et les chimistes qui n'ont fait que modifier sa méthode emploient, comme liquide de dosage, une solution étendue de savon, et opèrent sur un volume d'eau normal, les uns sur 100, les autres sur 50 centimètres cubes.

Comme la consommation d'eau de savon n'augmente pas dans le même rapport que la quantité de sels calcaires et magnésiens que l'eau tient en dissolution, il est nécessaire de former une table pour laquelle les quantités d'eau de savon qui correspondent à chaque degré de dureté sont déterminées expérimentalement.

(1) *Repertory of Patent Inventions*, 1841.

(2) *Hydrotimétrie*, par Boutron et Boudet. Masson. Paris.

De telles tables ont été construites pour divers degrés de concentration par Clark (1), ainsi que par Faisst et Knaus (2), et ont été modifiées par d'autres chimistes pour des degrés de concentrations différents (3).

La non-uniformité de la décomposition de l'eau de savon semble avoir pour cause les combinaisons doubles solubles qui se forment au moment de la rencontre de l'oléate de potasse et des sels alcalino-terreux en solution étendue.

Un excès de l'eau de savon entrerait alors en combinaison et celle-ci se trouverait ainsi privée de la propriété de mousser. Les sels alcalins (carbonates, sulfates, chlorures) qui, dans une eau très-dure, sont produits par la décomposition des sels alcalino-terreux par l'eau de savon, semblent diminuer la formation de ces combinaisons doubles et finir par l'empêcher complétement.

Cette explication se trouve d'accord avec le fait sur lequel Maumené a le premier appelé l'attention, que les solutions très-étendues de sels calcaires neutres empêchent le savon de mousser.

Boutron et Boudet évitent la décomposition irrégulière du savon par l'emploi d'une eau de savon plus concentrée et d'un volume d'eau normal de 40 centimètres cubes ; mais pour mesurer facilement et avec exactitude la quantité du liquide de dosage qui a été consommée, ils se servent d'un instrument (hydrotimètre) dont le mode de graduation ne s'adapte pas à celui en centimètres cubes généralement adopté.

Wilson, qui procède à peu près dans les mêmes conditions que Clark, arrive à la régularité dans la décomposition du savon en ajoutant au volume normal de 100 centimètres cubes de l'eau à analyser, 4 centimètres cubes de solution concentrée de soude.

La solution de savon, pour le procédé Boutron et Boudet, était composée de telle sorte que la quantité de cette solution, qui remplissait 23 divisions ou degrés de l'hydrotimètre, suffisait exactement pour produire une mousse épaisse dans 40 centimètres cubes d'eau contenant en dissolution $8^{gr}.8$ de carbonate de chaux à l'état de sel neutre. En retranchant 1 degré d'eau de savon pour la formation de la mousse, il reste 22 degrés employés pour décomposer $8^{gr}.8$ de carbonate de chaux dans 40 centimètres cubes d'eau. 100 centimètres cubes de la même eau contiennent 22 milligrammes de carbonate de chaux ; en multipliant les degrés d'eau de savon consommés par 0.56, on obtient le nombre de milligrammes de chaux pour 100 centimètres cubes d'eau.

L'eau de savon pour le procédé Wilson a été formée de telle manière que 36 centimètres cubes de cette solution répondissent à 12 milligrammes de chaux dans 100 centimètres cubes d'eau additionnés de 4 centimètres cubes d'une solution de soude. Donc, lorsque la décomposition est régulière, 3 centimètres cubes d'eau de savon indiquent 1 milligramme de chaux dans 100 centimètres cubes d'eau.

Dans les expériences que nous allons citer et dans celles qui suivront, on doit entendre par degrés de dureté, des degrés allemands, c'est-à-dire des unités de chaux dans 100.000 parties d'eau. Dans un seul cas, et seulement pour mieux montrer l'accord avec les nombres obtenus par des manières de procéder différentes, je me suis servi de degrés français (unités de carbonate de chaux dans 100.000 parties d'eau) ; mais, dans ce cas, la dénomination de ces degrés a été explicitement indiquée.

Dureté totale.

Eau.	D'après Clark.	D'après Boutron et Boudet.	D'après Wilson.
N° I	46.75	47.00	.....
— II	6.16	6.90	6.20
— III	49.40	50.40	49.33
— IV	31.56	32.70	31.60

Dureté restante.

N° I	21.52	21.90	.....
— II	1.90	2.49	.....

(1) Clark. *On the examination of water for towns for its hardness*, 1847.

(2) *Chemisches Centralblatt*, 1852, p. 513.

(3) W. Thorp. *Sutton-s volumetric Analysis*, p. 284.

La table de Faisst et Knauss a été de ma part l'objet d'un contrôle nouveau ; elle s'est, dans mes expériences, parfaitement confirmée.

Le procédé de Boutron et Boudet, comme le montrent aussi les expériences précédentes, donne presque toujours des résultats un peu supérieurs à ceux des autres méthodes. Des expériences faites en plus grand nombre ont fait constater que ces résultats sont en effet trop élevés, bien que d'une quantité très-faible. Cette différence doit être attribuée à ce que, dans les conditions prescrites pour le procédé Boutron et Boudet, l'irrégularité de la décomposition de l'eau de savon, bien que considérablement diminuée, n'est cependant pas entièrement supprimée, et que l'erreur résultant d'un léger excédant est plus grande si le liquide de dosage est concentré que s'il est étendu. C'est ce qui a lieu notamment lorsque la dureté très-considérable d'une eau doit être amenée par dilution à un degré moindre. Chaque erreur commise se trouve alors multipliée.

C'est ce que fera comprendre l'expérience suivante :

En traitant un poids déterminé par l'acide chlorhydrique, etc., on prépara une solution neutre de chlorure de calcium concentrée exactement à 36 degrés ; ce nombre de degrés a été contrôlé par les méthodes de Clark et de Wilson et reconnu exact.

Lorsque, pour une expérience d'après le procédé Boutron et Boudet, on employa 10 centimètres cubes de cette solution, élevés à 40 centimètres cubes par de l'eau distillée, on obtint une dureté de $36^{\circ}\ ^{5}/_{10}$; la même expérience, faite avec 5 centimètres cubes de solution, donna une dureté de $37^{\circ}\ ^{2}/_{10}$.

L'hydrotimètre de Boutron et Boudet est sans doute, comme l'a dit Thommsdorf (1), un instrument très-commode pour déterminer la dureté de l'eau, en dehors du laboratoire, à la source même de l'eau ; mais ce cas se présente très-rarement, vu que l'appréciation de la dureté seule suffit très-rarement, quel que soit l'usage auquel l'eau essayée est destinée.

Par la particularité de la forme et de la graduation de cet instrument, l'emploi général du procédé Boutron et Boudet ne peut être rendu que plus difficile.

Comme la capacité d'un degré de l'hydrotimètre est approximativement de $0^{cc}.1$, son volume exact étant de $0^{cc}.1043$; comme, de plus, la moindre inattention, pendant l'emploi de cet instrument, peut causer une perte d'eau de savon, insignifiante en elle-même, mais influant sur le résultat du dosage, on peut se demander si on ne pourrait, pour les usages du laboratoire, remplacer l'hydrotimètre par une burette d'écoulement et titrer l'eau de savon, de telle sorte que $2^{cc}.2$ de ce liquide suffisent pour la décomposition de $8^{gr}.8$ de carbonate de chaux dans 40 centimètres cubes d'eau, et $0^{cc}.1$, pour produire de la mousse dans la même quantité d'eau.

Les burettes d'écoulement ordinaires sont trop grandes pour cela et ne permettent pas une lecture assez exacte ; mais, avec une burette graduée jusqu'à $0^{cc}.05$ ou à $0^{cc}.02$, on obtient, au moyen d'une eau de savon formée comme on l'a indiqué ci-dessus, les mêmes résultats qu'avec l'hydrotimètre.

Dureté totale en degrés français.

1 partie de carbonate de chaux dans 100,000 parties d'eau.

Eau.	Hydrotimètre.	Burette.
I	12 degrés.	12 degrés.
II	90 —	90 —
III	58°.4	58 —

Malheureusement, la décomposition spontanée de l'eau de savon, même lorsque la concentration augmente très-faiblement, ne s'accroît pas d'une manière sensible. Cette circonstance est un obstacle à la modification du procédé Boutron et Boudet dans le sens indiqué.

L'essai du procédé Wilson montra d'abord que l'addition d'une solution saturée de carbonate de chaux rend la décomposition du savon par les sels calcaires parfaitement régulière.

Comme Wilson l'avait démontré lui-même pour le sulfate de chaux, j'ai fait l'expérience sur une solution neutre de chlorure de calcium qui m'a donné les résultats suivants :

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1869, p. 332.

Eau employée.	Solution de carbonate de chaux.	Dureté artificielle.	Eau de savon employée.
100 centimètres cubes.	4 centimètres cubes.	12 degrés.	36 centimètres cubes.
—	—	9 —	27 —
—	—	6 —	18cc.1
—	—	3 —	9cc.2
—	—	2 —	6cc.1
—	—	1 —	3cc.3
—	—	0°.5	1cc.9
—	—	...	0cc.6

Les circonstances devinrent moins favorables lorsque le sel de calcium fut remplacé par du sulfate de magnésie.

Qu'il me soit permis de rappeler ici encore une fois en peu de mots la manière particulière dont l'eau de savon se comporte avec les composés du magnésium, et que j'ai constatée aussi dans mes expériences.

On sait (1) que l'eau de savon agit avec une vitesse inégale sur les diverses combinaisons des métaux alcalino-terreux et du magnésium. Ainsi les sels neutres de baryte sont précipités par elle plus tôt et en moins de temps que les sels de chaux, et ceux-ci le sont plus rapidement que les sels de magnésie. Trommsdorf a tout récemment appelé de nouveau l'attention sur ce fait.

Des quantités équivalentes des composés calcaires et magnésiens exigent, il est vrai, pour leur décomposition, exactement le même volume d'eau de savon, mais la réaction de cette dernière sur les sels de magnésie est non-seulement beaucoup plus lente, mais si les solutions de ces sels ne sont pas très-étendues, il se forme des *croûtes* et des *pellicules* qui empêchent la décomposition du savon d'être continuée par les composés magnésiens qui existent encore dans le liquide.

On voit avec raison dans ces inconvénients un défaut naturel de tout dosage de la dureté de l'eau au moyen de l'eau de savon. Dans la méthode de Clark, ainsi que dans celle de Boutron et Boudet, si l'on a soin de diluer suffisamment l'eau qu'on analyse et de ne verser l'eau de savon que par petites quantités, ces inconvénients ne se font pas beaucoup sentir; mais, dans le procédé Wilson, ils sont augmentés considérablement par l'addition de la solution sodique.

La mousse qui apparaît aussitôt que le sel de chaux est entièrement précipité et malgré la présence de combinaisons magnésiennes encore non décomposées, disparaît si lentement, notamment vers la fin de la réaction, que l'on est incertain s'il faut continuer d'ajouter de l'eau de savon ou non.

Le procédé Wilson appliqué à une eau riche en sels magnésiens indiquera donc facilement une dureté trop faible; c'est ce qui ressort des nombres suivants :

On prépara trois solutions dont la dureté artificielle était de 20 degrés dans la solution n° I, de 6°.5 dans celle n° II, et de 12 degrés dans la solution n° III. Dans I, la dureté était produite par la magnésie seule; dans II, 4°.5 étaient produits par la chaux; dans III, 9 degrés étaient dus à la chaux et 3 à la magnésie.

Solution.	Clark.	Boutron.	Wilson.
I	19.75	21.28	18.33
II	6.45	6.86	5.66
III	11.88	12.54	10.80

Il faut faire remarquer que, dans les dosages d'après Wilson, la mousse disparut après un temps assez long (quinze à vingt minutes) et ne reparaissait plus par l'agitation, ce qui nécessita l'addition de nouvelles quantités d'eau de savon; or, une méthode dans laquelle la réaction finale se trouve ainsi retardée cesse de pouvoir fournir des résultats sûrs.

Une particularité m'avait frappé, c'est que le dosage d'eaux riches en sels magnésiens, exécuté d'après le procédé Boutron et Boudet, donna dans quelques cas des résultats exacts,

(1) Knaps. *Technologie*, t. I, p. 56.

tandis que, dans tous les autres cas, ils étaient trop élevés. J'en ai trouvé plus tard la cause ; on avait commis une erreur d'observation par suite de l'addition d'un léger excès d'eau de savon dans le volume normal de la solution, qui était très-étendue, et cette erreur avait été ensuite compensée par une autre provenant de la présence de combinaisons magnésiennes non décomposées.

De ce qui précède, il résulte que l'ancienne méthode de Clark est encore celle qui, pour l'exactitude des résultats, surpasse toutes les autres, et la seule dont l'application puisse être générale.

DOSAGE DU MAGNÉSIUM.

La quantité de magnésie contenue dans une eau à l'état de sel peut être déduite approximativement de la différence entre la dureté totale et la quantité de chaux que permet de connaître facilement et d'une manière précise le dosage par le procédé de Mohr (titration par l'acide oxalique et le permanganate de potasse, méthode par différence) ; la différence obtenue directement de cette manière, multipliée par $^{5}/_{7}$, donne la quantité de magnésie. Dans ce calcul, on néglige l'erreur due à l'acide carbonique libre qui décompose aussi l'eau de savon ; mais, d'après mes expériences, cette erreur est le plus souvent très-faible.

D'après la manière précédemment exposée, dont les sels de magnésie se comportent avec le savon, le dosage du magnésium dans l'eau bouillante, par l'eau de savon, après la séparation des composés calcaires par l'oxalate d'ammonium, ne peut plus être considéré comme susceptible d'une application générale.

Elle fut néanmoins employée à plusieurs reprises dans le laboratoire de cette ville, et parfois elle donna des résultats qui concordaient rigoureusement avec ceux obtenus par l'analyse pondérale ; mais, à ces exceptions près, toutes ces indications étaient peu exactes, bien que chaque dosage fût plusieurs fois répété et exécuté rigoureusement dans les conditions prescrites.

Cette méthode est très-lente ; elle offre, en outre, très-peu de certitude, car il peut bien se faire que la chaux et la magnésie soient toutes deux dissoutes dans l'eau à l'état de bicarbonates, elles seraient donc toutes deux précipitées par l'ébullition ; de plus, d'après ce que j'ai observé jusqu'à présent, les sels ammoniacaux, en grande quantité, ne semblent pas être tout à fait sans action sur l'eau de savon. Pour toutes ces raisons, j'ai dû renoncer à l'emploi de cette méthode dans la suite de mes recherches.

Dans les cas qui exigent plus d'exactitude que n'en fournit la différence que nous avons mentionnée d'abord, il ne reste, pour doser le magnésium, qu'à recourir à l'analyse pondérale.

DOSAGE DE L'ACIDE SULFURIQUE.

1° *Méthode pour l'analyse pondérale.* — L'existence d'acide sulfurique dans l'eau naturelle est certaine et nullement difficile à démontrer par l'analyse pondérale ; on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum et on pèse le sulfate de baryte précipité.

Cette manière de procéder a été considérée pendant longtemps comme le mode d'analyse quantitative le plus sûr, mais on a reconnu depuis que ses résultats peuvent devenir inexacts lorsque la solution dont on précipite l'acide sulfurique est trop concentrée et que la solution de chlorure de baryum employée pour cela est également trop forte. La présence de quantités tant soit peu considérables d'autres substances, notamment d'alcalis, azotates, etc., est également une cause d'erreurs, car des parties de ces corps sont entraînées dans le précipité.

Finkner (1), qui a beaucoup étudié cette question, a été conduit à la proposition suivante :

Le précipité produit par un sel de baryte dans les solutions contenant de l'acide sulfurique libre ou des sels de cet acide n'est jamais du sulfate de baryte pur.

Mais dans le cas de l'eau, le dosage d'après cette méthode a lieu dans des conditions favorables, car l'eau naturelle est toujours une solution d'acide sulfurique très-étendue et pouvant, si elle ne l'est pas suffisamment, être amenée par l'évaporation au degré de concentration voulu. Quant aux autres corps étrangers qui pourraient nuire à l'analyse, ils n'y sont jamais assez abondants pour que le précipité d'acide sulfurique en puisse contenir des quantités sensibles.

(1) Rose. *Analytische Chemie.*

Il ne s'agit donc ici que d'observer rigoureusement la manière de procéder reconnue comme la plus conforme au but (1). Elle consiste à faire bouillir l'eau, à l'aciduler légèrement d'acide chlorhydrique et à en précipiter l'acide sulfurique au moyen d'une solution chaude très-étendue de chlorure de baryum qu'on a soin d'y verser d'abord en petite quantité, puis en quantité plus grande, mais pas trop considérable. Après cela, il faut abandonner le liquide au repos, jusqu'à ce que le précipité se soit entièrement déposé. De cette manière on évitera que, pendant la filtration, les particules solides les plus fines du précipité ne traversent les pores du filtre. Le lavage se fera facilement et en peu de temps, et les résultats obtenus par ce dosage pourront être considérés comme presque parfaitement exacts.

Si 100,000 parties d'eau ne contiennent que 4 parties d'acide sulfurique (SO^3), et qu'on opère sur 300 centimètres cubes de cette eau, ce dosage est encore applicable sans qu'aucune évaporation préalable de l'eau soit nécessaire; les 0^{gr} 012 d'acide sulfurique qui, dans ce cas, se trouvent dissous dans l'eau, peuvent facilement en être précipités d'une manière complète et on n'a qu'à peser exactement les $0^{gr}.0349$ de sulfate de baryte qui correspondent à ce poids d'acide.

Les pesées et le dépôt du précipité exigent un temps assez long, qui cependant n'est que de quelques heures; mais c'est là le seul reproche qu'on puisse faire à cette méthode. Pour obvier à cet inconvénient, c'est-à-dire pour gagner du temps, Wildenstein (3), et après lui Boutron et Boudet (3), ont proposé les méthodes suivantes, qui, depuis, ont été fréquemment employées.

II. *Méthode de Wildenstein.* — On précipite l'acide sulfurique par un excès de chlorure de baryum de composition déterminée, et on sépare le baryum excédant au moyen d'une solution neutre de chromate de chaux titrée avec du chlorure de baryum. La fin de la réaction se reconnaît par la coloration jaune de la liqueur qui surnage le précipité et par sa décoloration au moyen de quelques gouttes de chlorure de baryum.

Comme de grandes quantités de carbonate de chaux contrarient la réaction, il est nécessaire d'aciduler l'eau au commencement de l'expérience et de la neutraliser ensuite avant d'ajouter le chromate; le résultat de l'expérience est inexact, si cette condition n'est pas remplie d'une manière rigoureuse.

On évite ces difficultés en faisant bouillir l'eau à essayer et en la dosant ensuite, après avoir suppléé par de l'eau distillée à la portion évaporée pendant l'ébullition.

Ce remplacement de l'eau primitive, c'est-à-dire telle qu'elle est tirée de sa source par de l'eau bouillie, peut donner lieu à une objection, savoir que l'ébullition peut, en outre du carbonate, précipiter aussi des quantités notables de sulfate de chaux, et que, par suite, l'acide sulfurique contenu dans l'eau ne s'y retrouve pas toujours en entier après l'ébullition.

Mais, d'après mes expériences faites dans cette direction, cette objection n'est nullement fondée. J'ai analysé, après l'avoir bien lavé, le précipité produit à la suite d'une ébullition prolongée, pendant laquelle l'eau évaporée était remplacée par de l'eau distillée, et, dans la plupart des cas, je n'y ai pu trouver d'acide sulfurique. Dans quelques expériences, il en contenait des traces à peine reconnaissables, mais jamais des quantités appréciables.

J'ai de plus exécuté des dosages répétés simultanément sur l'eau primitive et sur l'eau bouillie; les résultats étaient toujours identiques.

Rien ne s'oppose donc à l'emploi de l'eau bouillie.

Un autre défaut de la méthode Wildenstein, c'est que la recherche de la réaction finale, la coloration et la décoloration du liquide, au sein duquel se trouve un précipité coloré lui-même, sont des opérations pénibles et demandant beaucoup de temps. On y remédie sans difficulté en modifiant le procédé de la manière suivante :

L'eau ayant été bouillie et son volume complété par l'eau distillée, on en verse 100 centimètres cubes dans un flacon à ébullition marqué d'un trait au point où sa capacité atteint 150 centimètres cubes. On fait bouillir cette eau et on lui ajoute 10 centimètres cubes, ou 15

(1) Rose. *Analytische Chemie*, 6e édition, t. II, p. 456.
(2) *Zeitschrift für Analytische Chemie*, 1re année, p. 323.
(3) *Idem.*, 8e année, p. 340.

à 20 centimètres cubes si elle est fortement chargée d'acide sulfurique, d'une solution de chlorure de baryum contenant, dans 1 litre, $^1/_{10}$ d'équivalent de ce sel. Lorsque l'eau a bouilli pendant quelques minutes, on y fait couler une solution neutre de chromate de potasse de la même force que la précédente, jusqu'au moment précis où elle provoque une coloration jaune faible, mais bien nette, dans le liquide qui surnage le dépôt du précipité, déjà formé à cet instant.

Après le refroidissement, que l'on peut accélérer en portant le vase dans l'eau froide, on remplit celui-ci jusqu'au trait avec de l'eau distillée, puis on agite et on verse le tout sur un filtre sec.

100 centimètres cubes de la liqueur filtrée sont portés dans un cylindre étroit en verre incolore, où ils forment une colonne de 15 à 20 centimètres de hauteur. Dans un autre cylindre, pareil au premier, on verse 100 centimètres cubes d'eau distillée que l'on amène à la même couleur que le liquide du premier cylindre, en y ajoutant une quantité convenable de chromate de potasse.

Les diverses nuances produites dans 100 centimètres cubes d'eau, par $0^{cc}.1$ à $0^{cc}.6$ de solution de chromate de potasse au $^1/_{10}$, peuvent très-nettement être distinguées les unes des autres.

La quantité ainsi déterminée de solution de chromate de potasse, qu'on a ajoutée en excès, est multipliée par $^2/_3$ et le produit retranché de la quantité de cette solution qu'on a ajoutée à l'eau à essayer. La différence entre le volume de chromate de potasse restant et celui du chlorure de baryum employé permet facilement de calculer la dose d'acide sulfurique de l'eau.

Une semblable modification au procédé de Wildenstein a été faite aussi par Alexandre Muller (1).

Méthode de Boutron et Boudet. — D'après cette méthode, l'eau ayant été bouillie et la densité qu'elle a conservée étant connue, on en précipite l'acide sulfurique par un excès de solution de chlorure de baryum, titrée au moyen de l'eau de savon, on laisse déposer, on filtre et on détermine la dureté du liquide filtré par l'eau de savon.

En ajoutant les degrés de la dureté restante de l'eau à ceux qui correspondent à la solution de chlorure de baryum, et en retranchant de la somme ainsi obtenue le nombre de degrés trouvés dans le liquide filtré, on obtient un reste d'après lequel il est facile de calculer la quantité d'acide sulfurique dont l'eau était chargée.

On a proposé, de différents côtés, de remplacer le chlorure de baryum par l'azotate de baryte, sel plus facile à peser exactement; d'après la manière précédemment exposée, dont les azotates agissent sur le précipité de sulfate de baryte, on ne saurait suivre ce conseil.

Me basant sur mes expériences antérieures, je préfère aussi, pour cette méthode, une eau de savon étendue à une concentrée; il sera donc bon de procéder de la manière suivante :

L'eau ayant été bouillie, on en porte 100 centimètres cubes dans un flacon à ébullition portant une marque à 150 centimètres cubes; on chauffe jusqu'à faire bouillir le liquide, et on y ajoute un léger excès d'une solution de chlorure de baryum dont 1 centimètre correspond à 1 degré allemand de dureté.

Après le dépôt du précipité et le refroidissement du liquide, on remplit le flacon d'eau distillée jusqu'à la marque, on verse le tout sur un filtre sec et on détermine, dans 100 centimètres cubes du liquide filtré, la dureté restante.

Le dosage de l'acide sulfurique, d'après les trois méthodes, a donné pour quelques eaux naturelles les valeurs suivantes, qui, si l'on considère comme d'une exactitude absolue les résultats de l'analyse pondérale, correspondent aux quantités, placées à côté, d'acide sulfurique existant réellement dans 100 parties d'eau.

Parties d'acide sulfurique (SO^3) dans 100,000 parties d'eau :

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 3e année, p. 381.

	Analyse pondérale = pour 100.		D'après Wildenstein.		D'après Boutron et Boudet.	
Eau n° 1.....	43.10	100.0	43.60	101.1	42.69	99.0
— 3.....	26.20	100.0	26.00	99.2	25.71	98.1
— 9.....	8.40	100.0	7.80	92.9	6.86	81.7
— 8.....	5.85	100.0	5.80	91.1	3.93	67.2
— 4.....	3.20	100.0	3.00	98.8	0.95	29.7

Pour établir avec plus de sûreté la comparaison entre ces valeurs, j'ai, dans les deux dernières méthodes, toujours employé 100 centimètres cubes d'eau pour chaque expérience; les dosages par l'analyse pondérale qui exigent une exactitude absolue étaient exécutés sur des volumes d'eau plus considérables (jusqu'à 800 centimètres cubes).

Les résultats de l'analyse pondérale et ceux du procédé Wildenstein sont suffisamment d'accord; les résultats de la méthode Boutron et Boudet se rapprochent beaucoup de ces derniers, tant que la dose d'acide sulfurique de l'eau n'est pas trop faible (d'après mes expériences, cette dose doit être inférieure à 8 — 12 pour 100). Dans le cas contraire, les nombres fournis par cette méthode sont toujours trop faibles. Cela tient principalement à ce que des quantités très-petites d'acide sulfurique ne sont précipitées complétement par le chlorure de baryum que si on laisse déposer le précipité pendant un temps assez long et qu'on emploie un excès de chlorure, ce qui, dans ce cas, présenterait des inconvénients d'un autre ordre.

Dans le procédé Wildenstein, le chromate de baryte, précipité en même temps que le sulfate, favorise la séparation prompte et complète, même de très-petites quantités de sulfate de baryte. C'est donc, d'après Wildenstein, qu'il faut doser l'eau contenant 2 ou 3 pour 100 d'acide sulfurique; si l'on veut doser une telle eau par le procédé Boutron, il est bon de réduire préalament par l'évaporation à la moitié ou au tiers de son volume; naturellement, il faut déterminer la dureté qu'elle possède dans cet état de concentration.

CORPS CONTENUS DANS LES EAUX IMPURES : EN PARTICULIER, SULFATES, CHLORURES ET AZOTATES.

Comme appendice à la notice sur les dosages de l'acide sulfurique qui précède, je me permettrai de communiquer à la Société quelques observations que la comparaison des résultats fournis par l'analyse m'a fait faire à plusieurs reprises et sur des eaux différentes. Elles sont relatives spécialement à la dureté restante et à la richesse de l'eau en acide sulfurique, chlore, acide azotique, alcali et ammoniaque.

Je tâcherai d'éclaircir ces observations, ainsi que les conclusions que j'en tire, par les chiffres auxquels a conduit l'analyse exacte de quatre eaux différentes.

Les résultats de l'analyse de l'eau sont ordinairement obtenus de la manière suivante :

On combine le chlore trouvé avec les alcalis; le reste de ces derniers est calculé à l'état de sulfate, et la quantité d'acide sulfurique restant, à l'état de sulfate de chaux ou de magnésie. L'acide azotique est considéré comme combiné à l'ammoniaque et l'excédant comme existant à l'état de sel calcaire ou magnésien.

Cette manière de calculer est, dans toutes ses parties, loin d'être exacte, surtout pour la plupart des eaux provenant de sources souillées qui avoisinent des localités très-peuplées.

Si les hypothèses que justifient ces calculs répondent à la réalité, il faut que la totalité des bases fixes et de l'ammoniaque, exigée pour la saturation des acides sulfurique, chlorhydrique et azotique qui coexistent dans l'eau, se trouvent dans l'eau bouillie, et soient dans un rapport bien déterminé avec la dureté restante trouvée par l'expérience.

Or, c'est un fait connu depuis longtemps (1) que *le bicarbonate ne peut être précipité entièrement par l'ébullition*, que, même après que l'acide carbonique dit *combiné à demi* a été chassé- 3.5 pour 100 de carbonate de chaux restent encore dissous dans 100 parties d'eau, ce qui fait 2 degrés allemands de dureté pour toute eau bicarbonatée; il en résulte, si l'on admet l'exactitude de la manière ci-dessus de grouper les éléments, que la dureté restante de l'eau

(1) A.-W. Hofmann.

doit être facile à calculer, lorsqu'on connaît sa richesse en alcali, ammoniaque, acide sulfurique, chlorhydrique et azotique.

Ce calcul a été fait pour les quatre exemples suivants, où on a mis en regard les valeurs calculées et celles trouvées directement.

Pour l'eau n° 1, la dureté restante, obtenue par l'eau de savon, fut contrôlée et trouvée exacte par le dosage à la chaux dans l'eau bouillie et à la magnésie; la dureté restante des trois autres eaux a été établie, au moyen de l'eau de savon, par plusieurs dosages concordants.

Dureté restante.

= Parties de chaux dans 100 parties d'eau :

	Calculé.	Trouvé.
Eau n° 1.....	28.70	21.52
— 2.....	2.00	1.90
— 3.....	20.23	15.00
— 4.....	3.62	3.20

Les deux valeurs ne sont suffisamment d'accord que pour les eaux 2 et 4, dont la première ne contenait ni acide sulfurique ni acide azotique, et la seconde ne renfermait que de très-petites quantités d'acide sulfurique. Pour les eaux 1 et 3, plus fortement chargées d'impuretés, les deux résultats diffèrent complétement et sont tout à fait anormaux.

Ces résultats montrent que, dans ces eaux, les bases fixes et l'ammoniaque ne suffisent pas pour saturer tous les acides en présence ; et comme ces eaux, tant à l'état naturel qu'à l'état bouilli, possèdent une réaction complétement neutre, on arrive naturellement à admettre que l'excès d'acide est combiné à des bases organiques.

Quant à pouvoir préciser lequel des acides se trouve ainsi combiné, c'est ce qu'on ne saurait faire avec certitude; et on ne peut, à cet égard, que faire des hypothèses plus ou moins fondées.

Si la présence de bases fortes ou de carbonates basiques gêne la formation d'acide azotique, peut-être la seule raison en est-elle dans ce que ces corps, s'ils sont exposés à un contact prolongé avec des bases organiques, se délivrent de leurs combinaisons avec l'acide azotique; celui-ci se trouverait ainsi exposé à l'action toujours renouvelée de l'air et en serait partiellement oxydé.

A la présence de telles bases organiques dans l'eau de puits, on peut objecter qu'elles devraient être trouvées à l'état d'ammoniaque par le dosage de l'ammoniaque généralement employée aujourd'hui (essai de Nessler).

Mais des expériences faites dans ce but ont montré que l'ammoniaque seule donne, avec le réactif de Nessler, la réaction caractérisée par la coloration rouge. Outre l'ammoniaque, on connaît encore les mono et triammoniaques de la série grasse qui sont aussi précipitées par l'iodure de potassium et de mercure; mais la coloration produite est beaucoup plus claire et, pour les triammoniaques, elle est même presque blanche. Les ammoniaques substituées supérieures de la série grasse, les amines de la série aromatique, la strychnine, morphine, quinine, l'urée pure, l'albumine fraîche, en solution étendue, ne produisent avec le réactif de Nessler ni précipité ni aucune coloration particulière.

Si l'acide azotique est combiné, au moins partiellement, dans l'eau avec des bases organiques, on peut s'expliquer ce fait, qui sans cela serait surprenant, que si une eau de puits est fortement chargée d'acide azotique, elle contient presque toujours beaucoup de matières organiques.

Si, dans le calcul de la dureté restante des eaux 1 et 3, on néglige l'acide azotique et l'ammoniaque, on obtient des nombres qui peuvent être comparés de la manière suivante avec les valeurs trouvées directement pour ces deux eaux et celles n°s 2 et 4.

Dureté restante.

= Parties de chaux dans 100 parties d'eau :

	Calculé.	Trouvé.
Eau n° 1.....	24.01	21.52
— 2.....	2.00	1.90
— 3.....	17.33	15.00
— 4.....	3.62	3.20

Les valeurs calculées pour les eaux 1 et 2 sont trop élevées, bien que d'une quantité insignifiante; mais il n'est pas certain que la solubilité du carbonate de chaux ne soit pas diminuée par la présence de grandes quantités de sulfate de chaux ou de magnésie et que, par une ébullition prolongée, le bicarbonate alcalino-terreux, ne soit, pour cette raison, entièrement précipité.

Le temps, jusqu'à présent, m'a manqué pour chercher la solution de cette question par voie expérimentale; je crois cependant pouvoir conclure, du peu d'expériences et d'observations que j'ai faites, qu'il suffit de la présence de 20 à 22 pour 100 de sulfate de chaux (correspondant à 12 pour 100 de chaux) pour que le bicarbonate de chaux soit précipité presque entièrement pendant l'ébullition.

Le tableau suivant indique les valeurs calculées de la dureté restante des eaux nos 1 et 3, comparées aux valeurs directement obtenues pour ces eaux et celles plus pures nos 2 et 4; pour l'eau n° 2, on a retranché les degrés de dureté correspondant au bicarbonate de chaux en dissolution qu'on avait d'abord fait entrer dans le calcul.

Dureté restante.

= Parties de chaux dans 100 parties d'eau :

	Calculé.	Trouvé.
Eau n° 1.....	22.01	21.52
— 2.....	2.00	1.90
— 3.....	15.33	15.00
— 4.....	3.63	3.20

Les nombres ainsi obtenus concordent très-approximativement avec ceux trouvés directement par l'expérience.

Ils ne présentent que des différences ne dépassant pas les limites des erreurs d'observation et qui se présentent aussi pour les eaux plus pures nos 2 et 4.

D'après ce qui précède, il est très-vraisemblable qu'en général, dans les eaux de puits impures, l'acide azotique n'existe pas à l'état de sel de chaux ou de magnésie, mais il n'est pas impossible pour cela que dans de telles eaux, et surtout dans des eaux naturelles, il puisse se trouver des azotates et même des chlorures de ces métaux; mais leur présence se reconnaît immédiatement par une augmentation correspondante de la dureté restante. C'est ce que j'ai démontré par un grand nombre d'expériences faites sur des eaux très-impures que j'avais mélangées de très-petites quantités de ces sels.

De plus, comme on peut admettre que, si elle est considérable et dépasse 12 degrés, la dureté restante de la plupart des eaux impures est due exclusivement aux sulfates de chaux et de magnésie qu'elles tiennent en dissolution, et que les duretés plus faibles n'ont aussi d'autres causes que ces sels et de très-petites quantités de carbonate de chaux (s'élevant jusqu'à 2 parties de chaux), il est clair que la connaissance de la dureté restante ne saurait nullement suffire pour évaluer la totalité d'acide sulfurique contenue dans une eau.

C'est ce que démontrent d'une manière évidente les nombres suivants :

Parties d'acide sulfurique (SO^3) dans 100 parties d'eau :

	Calculé d'après la dureté restante, avec déduction pour 4 de 2 degrés de dureté relatifs au carbonate de chaux.	Trouvé.
Eau n° 1.....	30.7	43.1
— 2.....	21.4	26.2
— 4.....	1.8	3.2

Ce que l'on peut au contraire conclure, dans la plupart des cas, de la différence entre la quantité d'acide sulfurique ainsi calculée et celle trouvée réellement, c'est le volume des sulfates alcalins et, en particulier, celui du sulfate de potasse.

Cette hypothèse s'accorde avec le mode de calcul précédent, où le chlore trouvé est évalué à l'état de chlorure alcalin et le reste des alcalis à l'état de sulfates. Le calcul lui-même ne fait que procéder dans un ordre inverse en commençant par les sulfates alcalino-terreux; il se trouve vérifié par les nombres suivants :

Parties de sulfate de potasse dans 100 parties d'eau :

	Calculé d'après la différence ci-dessus.	Calculé d'après le potassium combiné au chlore.
Eau n° 1.....	26.9	25.4
— 2.....	10.4	9.4
— 4.....	2.1	1.9

Il n'y a ordinairement de différence considérable entre le volume d'acide sulfurique trouvé directement et celui calculé d'après la dureté restante, c'est-à-dire qu'il n'y a de grande quantité de sulfate de potasse que dans les eaux fortement chargées d'impuretés, de sorte qu'une grande différence entre ces résultats doit être considérée comme un indice d'un degré d'impureté considérable.

L'hypothèse faite précédemment que la totalité des alcalis correspond à la quantité de chlore trouvé, convient pour les eaux moins impures. Mais les nombres cités en dernier lieu suffisent pour montrer que cette hypothèse est fausse à l'égard des eaux de puits impures. Déjà les nombres qu'on vient de citer le démontrent suffisamment; mais cela ressortira d'une manière encore plus certaine de la comparaison entre les valeurs trouvées par l'analyse et celles calculées d'après la quantité de chlore présente dans l'eau.

Parties d'alcalis dans 100 parties d'eau calculées à l'état de chlorure de sodium :

	Trouvé.	Calculé d'après le chlore existant.
Eau n° 1.....	51.1	33.9
— 2.....	4.6	4.1
— 3.....	15.1	8.7
— 4.....	6.5	5.2

Ici également les eaux impures 1 et 3 présentent les plus grandes différences.

Le chlore trouvé correspond très-approximativement à la quantité de chlorure de sodium déterminée dans l'eau par l'analyse, comme le montre le tableau suivant.

Parties de chlorure de sodium dans 100 parties d'eau :

	Trouvé directement.	Calculé d'après la dose de chlore.
Eau n° 1.....	33.4	33.9
— 2.....	4.4	4.1
— 3.....	8.8	8.7
— 4.....	5.3	5.2

On peut donc, dans le calcul du sulfate de potasse d'après le potassium trouvé, négliger les petites quantités de ce dernier qui peuvent être considérées comme combinées au chlore.

On s'étonnera peut-être de ce que je n'ai produit, à l'appui de mes affirmations, qu'un nombre de résultats relativement petit; mais pour que des conclusions de cette nature puissent être considérées comme vraies, malgré la petitesse de ces valeurs, il faudrait que le dosage de chacun des éléments fût répété un grand nombre de fois et par des procédés différents, comme cela a été fait pour des exemples que j'ai cités, afin que les résultats puissent être considérés comme absolument exacts. Bien que j'aie fait aussi, ailleurs, les mêmes observations, je n'ai pu cependant organiser des expériences aussi sûres sur une plus grande échelle. Aussi n'ai-je pas la prétention d'avoir épuisé les divers sujets auxquels j'ai touchés; je n'ai voulu, par ce travail, qu'ajouter à ce que d'autres ont fait dans cette direction et appeler de nouveau l'attention des chimistes sur un sujet qui n'est pas tout à fait dépourvu d'intérêt.

SUR LES PRODUITS DE TRANSFORMATION DE L'AMIDON.

Par Cornelius O'Sullivan.

Le changement que subit l'empois d'amidon en présence de l'extrait de malt (solution de diastase) a été étudié par Musculus, Payen et plus récemment par Schwarzer.

Musculus (1) annonce que la matière dissoute de l'empois d'amidon par l'action de la diastase à une température variant entre 70 et 75 degrés, ou par l'action de l'acide sulfurique étendu, sous certaines conditions, contient du sucre et de la dextrine dans la proportion de 1 molécule de sucre pour 2 molécules de dextrine; il constate, en outre, qu'avec la diastase, si prolongée que soit son action, la réaction s'arrête là; tandis qu'au contraire l'acide sulfurique transforme à la longue toute la dextrine en sucre.

Payen (2) affirme que la substance dissoute de l'empois d'amidon, dans la réaction indiquée plus haut, contient plus de 50 pour 100 de sucre; et il dit (3) que quatre échantillons prélevés à des instants différents, sur une même préparation, dans l'espace d'une heure et demie, contenaient des proportions de sucre respectivement égales à 17.9 pour 100, 20.9 pour 100, 25.8 pour 100, 26.03 pour 100 de la matière totale en solution.

Schwarzer (4) s'accorde dans ses résultats avec Musculus, en ce qu'il trouve que les quantités de sucre et de dextrine correspondent à des équivalents de ces substances; mais il diffère de ce dernier en annonçant que la dextrine se forme d'abord, le sucre ensuite, et que la réaction s'arrête lorsque les quantités de dextrine et de sucre sont entre elles dans un certain rapport.

Il dit que lorsque la réaction a lieu au-dessus de 65 degrés, le produit contient toujours moins de sucre que lorsqu'elle a lieu à une température plus basse. A une température supérieure à 65 - 70 degrés, on obtient pour 1 équivalent de sucre 3 équivalents de dextrine; à 60 degrés, lorsque la phase principale de la réaction est terminée, on trouve pour 1 équivalent de sucre 1 équivalent de glucose. Cet expérimentateur admet que la transformation est complète lorsque l'iode ne donne plus aucune coloration. Il détermine volumétriquement la quantité de sucre à l'aide de la liqueur de Fehling.

Nous avons répété les expériences de ces chimistes et nos résultats ne se sont accordés que partiellement avec les leurs. A la vérité, au-dessous de 60 degrés, lorsque l'on prend les précautions recommandées par Schwarzer, la matière dissoute contient fréquemment 50 pour 100 de sucre environ; mais la réaction ne s'arrête pas là. Nous constatâmes, en effet, que le pouvoir réducteur ne devient constant que lorsque l'oxyde de cuivre précipité représente, pour 100 de matière solide en solution, 65 ou 66 de glucose. Il est inutile d'ajouter que l'on tient compte du précipité produit par l'extrait de malt. Ce désaccord entre nos expériences et celles de Schwarzer résulte des deux causes suivantes :

1° La difficulté que l'on éprouve, tant que l'opération n'est pas entièrement achevée, d'obtenir des résultats variant entre eux de moins de 5 à 6 pour 100 en faisant usage de la liqueur Fehling.

2° L'augmentation très-lente et graduelle dans la production du sucre, depuis 50 pour 100 jusqu'à 65.

Maintenant, on a lieu de se demander (et c'est précisément la question que se posait Schwarzer) pourquoi, par l'action de la diastase sur l'amidon, on ne peut obtenir que 50 pour 100 ou même 65 pour 100 de sucre. Schwarzer voyait là un phénomène analogue à la conversion partielle de l'oxygène en ozone. Nous ne pensons pas que l'on puisse rapprocher ces deux phénomènes; et comme tout ce qui se rattache à la transformation de l'amidon

(1) *Annales de chimie et de physique* (3), t. IV, p. 203.
(2) *Annales de chimie et de physique* (4), t. IV, p. 286.
(3) *Annales de chimie et de physique* (4), t. VII, p. 382.
(4) *Journal für praktische Chemie* (2), t. I, p. 212.

est d'une extrême importance dans la manufacture où nous nous trouvons, nous avons essayé de jeter quelque lumière sur cette question si intéressante et si obscure encore.

Dans nos recherches, la voie qui nous parut la meilleure à suivre fut d'essayer d'isoler les produits résultant de la transformation et d'étudier leurs propriétés respectives. Tout le monde s'accorde à dire que ces produits sont des sucres; mais on en indique rarement l'espèce; ils sont caractérisés par leur action réductrice sur l'oxyde de cuivre, propriété qui les sépare nettement de la dextrine, laquelle est sans action sur ce réactif.

Trois méthodes sont généralement employées pour obtenir la dextrine à l'aide de l'amidon. On prépare cette substance :

1° Par l'action de la chaleur sur l'amidon;

2° Par l'action des acides;

3° Par l'action de l'extrait de malt (diastase).

Dans nos recherches, nous n'avons eu recours qu'aux deux dernières méthodes.

A. — *Par l'action de l'extrait de malt.*

Nous mélangeâmes 100 grammes d'amidon desséché à l'air avec 300 grammes d'eau à 40 degrés, en agitant vivement; puis nous versâmes le tout dans 2 litres d'eau bouillante en continuant d'agiter énergiquement. La pâte ainsi formée fut abandonnée au refroidissement jusqu'à la température de 70° centigrades, et nous y ajoutâmes alors 20 grammes d'extrait de malt froid.

La désorganisation de la matière s'opéra immédiatement; le liquide devint presque clair. Au bout de quatre ou cinq minutes, une portion de ce liquide, filtrée et froide, donna avec l'iode la coloration bleue de l'iodure d'amidon; quelques instants après, en opérant comme précédemment, on obtint une coloration d'un brun rouge sombre identique avec celle d'une teinture d'iode concentrée; mais bientôt, en essayant une nouvelle portion de liquide, on constata qu'il avait perdu la propriété de se colorer par l'iode.

La réaction étant arrivée à ce point, nous fîmes bouillir le liquide pendant un temps très-court; puis, l'ayant laissé refroidir, nous le filtrâmes pour le séparer de quelques matières insolubles qui conservent toujours la propriété de se colorer en bleu par l'iode. Le liquide filtré fut concentré au bain-marie jusqu'à réduction à 300 centimètres cubes. Nous le précipitâmes alors par l'alcool et, après quelque temps de repos, nous séparâmes par décantation le précipité obtenu qui se présenta sous l'aspect d'une masse insoluble, céreuse et presque blanche. Suivant quelques auteurs, cette substance est de la dextrine. Biot et Persoz ont dit qu'on peut la débarrasser du sucre qu'elle retient encore en la redissolvant dans l'eau une dizaine de fois au moins et la reprécipitant chaque fois par l'alcool, qu'il faut avoir soin de ne pas employer en excès. Nous essayâmes ce moyen de purification; mais la matière, après avoir été redissoute et reprécipitée quinze et même trente fois, continua de réduire l'oxyde de cuivre; son pouvoir réducteur minimum correspondant à 8 pour 100 de dextrose.

B. — *Par l'action des acides.*

100 grammes d'amidon ayant été convertis en empois par le procédé indiqué plus haut, nous chauffâmes cet empois avec 10 centimètres cubes d'acide sulfurique ordinaire jusqu'à ce que la solution filtrée et froide ne donnât plus aucune coloration par l'iode. Nous séparâmes l'acide à l'aide de la baryte et nous réduisîmes le liquide filtré à 300 centimètres cubes par évaporation au bain-marie. Nous précipitâmes ensuite par l'alcool. Le précipité obtenu fut redissous et reprécipité trente fois; nous constatâmes alors qu'il avait encore la propriété de réduire l'oxyde de cuivre; son pouvoir réducteur correspondant à 9 pour 100 de dextrose.

Nous traitâmes ensuite une nouvelle quantité d'empois suivant la méthode précédente, mais en remplaçant l'acide sulfurique par l'acide oxalique. Nous obtînmes les mêmes résultats; toutefois, la transformation fut plus lente.

Après ces expériences, on était amené tout naturellement à se poser cette double question : Le corps purifié par le procédé Biot et Persoz est-il encore un mélange de sucre et de dextrine? ou bien, la dextrine pure a-t-elle le pouvoir de réduire l'oxyde de cuivre? L'analyse élémentaire ne pouvait donner aucun renseignement : les variations dans les proportions d'hydrogène et de carbone, dues à la présence dans la substance de 8 ou 9 pour 100

de dextrose, pourraient, en effet, s'expliquer par un manque de précision dans les manipulations, ces variations étant de l'ordre de grandeur des erreurs d'observations. Au contraire, l'action que la dextrose exerce sur la lumière polarisée semblait offrir un moyen d'arriver à la solution de la question. Les nombres donnés comme pouvoir rotatoire de la dextrine ne s'accordent pas : dans tous les livres, on trouve $\left[\alpha\right] = +\ 138°.68$; Béchamp prétend que $\left[\alpha\right] = +\ 176$ degrés. Nous déterminâmes le pouvoir rotatoire spécifique des trois composés dont il est parlé plus haut, et que nous avons obtenus,

a par l'action de l'extrait de malt,
b par l'action de l'acide sulfurique,
c par l'action de l'acide oxalique.

Nous trouvâmes les résultats suivants :

a Pouvoir rotatoire spécifique $\left[\alpha\right] = +\ 204$

b — — $\left[\alpha\right] = +\ 205$

c — — $\left[\alpha\right] = +\ 204$

Ces trois composés donnent presque la même réduction avec l'oxyde de cuivre. Ce pouvoir réducteur équivaut :

En *a* à 8.8 pour 100
b à 8.5 —
c à 9.0 — de glucose.

Ces résultats sembleraient indiquer que la composition de la substance préparée par les trois méthodes était la même. Mais dans une autre préparation *d* où nous laissâmes agir l'acide sulfurique dilué pendant plus de huit heures, nous obtînmes une subtance ayant un pouvoir rotatoire spécifique $\left[\alpha\right] = +\ 198$ degrés, et dont l'action réductrice sur l'oxyde de cuivre équivalait à 9 pour 100 de glucose. Donc, ou la substance *d* est différente des substances *a*, *b*, *c* malgré le très-petit écart de leurs pouvoirs rotatoires, ou le composé réducteur est doué d'une activité optique différente.

Cette observation nous conduisit à préparer un certain nombre de corps ayant divers pouvoirs réducteurs sur l'oxyde de cuivre, en faisant agir l'acide sulfurique pendant un temps plus ou moins long sur la substance (*d*) décrite plus haut et à déterminer si le pouvoir rotatoire diminuait dans la proportion suivant laquelle augmentait le pouvoir réducteur. Nous trouvâmes qu'il en était ainsi. Toutefois, nous ne continuâmes pas nos recherches dans cette direction : ayant constaté que le pouvoir réducteur diminuait par la fermentation, nous mîmes à profit cette propriété et nous éliminâmes le composé réducteur.

Nous fîmes dissoudre dans l'eau le précipité produit par l'alcool dans la liqueur sirupeuse résultant de l'action de l'extrait de malt sur l'empois d'amidon. Cette dissolution fut portée à l'ébullition pour chasser l'alcool, refroidie à 20° centigrades et additionnée d'une quantité de levûre égale à 2 pour 100 de la matière en solution.

La fermentation commença au bout de peu de temps; en trois jours, la liqueur devint claire. Avant la fermentation, le poids spécifique était 1.090. La liqueur claire ayant été filtrée pour éliminer la levûre déposée, on précipita par l'alcool. Le précipité se rassembla en une masse blanche, molle, céreuse, présentant un éclat plus ou moins soyeux. On le fit redissoudre dans le plus petit volume d'eau possible, on filtra pour séparer une très-petite quantité de matière insoluble, puis on précipita de nouveau; ce procédé fut répété trois ou quatre fois.

Après la dernière précipitation, le liquide surnageant était presque clair; on décanta et l'on versa de l'alcool sur le précipité. Cette substance devint peu à peu cassante et se sépara en une poudre blanche d'apparence demi-cristalline. On la lava deux ou trois fois avec de l'alcool, on la jeta sur un filtre et, après l'avoir desséchée entre deux feuilles de papier non

collé, on la plaça sous une cloche au-dessus d'acide sulfurique. Si l'on ne se hâte pas de prendre cette précaution, la poudre absorbe l'humidité et redevient molle et céreuse. Le corps ainsi obtenu, desséché dans un courant d'air à 100 degrés, bouilli pendant vingt minutes avec la liqueur de Fehling, exerce un pouvoir réducteur égal à 2 pour 100 de glucose.

Par ce procédé, nous fîmes huit préparations, savoir :

3 *e*, *f* et *g*, en faisant réagir la diastase sur l'empois d'amidon; on arrêtait la transformation par l'ébullition lorsque la couleur était rouge brun.

2 *h* et *i*, en opérant comme précédemment; mais on arrêtait la réaction lorsque l'iode ne donnait plus aucune coloration.

1 *j*, en transformant l'empois d'amidon par l'acide sulfurique; l'acide étant séparé lorsque l'iode cessait de donner la coloration bleue, mais produisait une teinte rouge brun.

1 *k*, en procédant comme pour *j*, mais on arrêtait l'opération lorsque l'iode ne donnait plus aucune coloration.

1 *l*, en se servant d'acide oxalique; on arêtait la réaction lorsque l'iode colorait en rouge brun.

Nous déterminâmes le pouvoir rotatoire spécifique de chacun des composés obtenus; nous obtînmes les résultats que nous indiquons dans le tableau suivant. Les substances étaient préalablement desséchées dans un courant d'air à 100 degrés, jusqu'à ce que leur poids restât constant. Cette opération durait au moins huit heures.

SUBSTANCES	POUVOIR ROTATOIRE SPÉCIFIQUE	QUANTITÉ D'OXYDE DE CUIVRE RÉDUIT PAR 100 DE SUBSTANCE
e.....	$[\alpha] = +$ 213°.0	2.03
f.....	+ 212°.0	2.20
g.....	+ 212°.7	1.24
h.....	+ 213°.1	1.20
i.....	+ 212°.7	1.40
j.....	+ 213°.0	1.15
k.....	+ 213°.5	0.80
l.....	+ 214°.0	1.03

D'après ces déterminations, nous sommes fondés à conclure que les huit substances précédentes ne sont qu'un seul et même composé; en outre, en comparant les nombres du tableau précédent et ceux obtenus dans l'analyse des produits *a*, *b* et *c*, on est porté à admettre que le corps à l'état de pureté ne réduit pas l'oxyde de cuivre.

Dans cet état, la dextrine est une poudre blanche, montrant dans quelques cas des parties brillantes qu'on supposerait être des faces de cristaux; mais, sous le microscope, on n'observe aucune trace de cristallisation; les parties brillantes doivent donc être des surfaces de fracture fraîches. Elle se dissout très-facilement dans l'eau et, si l'on opère sur la substance déshydratée, on constate une élévation de température. Dans l'alcool froid, d'une densité égale à 0.82, elle n'est pas sensiblement soluble; car cet alcool, après trois jours de contact avec la substance sèche, n'exerce aucune action sur la lumière polarisée sous une épaisseur de 220 millimètres. La solution aqueuse de cette dextrine desséchée contenant, pour 100 centimètres cubes, 10 grammes de matière, présente un poids spécifique égal à 1.0385 ou plutôt, pour être plus exact, égal à 1.03845 : la moyenne d'un grand nombre de déterminations variant entre 1.0384 et 1.03855. Son pouvoir rotatoire spécifique est $[\alpha] = +$ 213 degrés. Ce nombre s'accorde assez bien avec celui qui représente l'activité optique $[\alpha] = +$ 211 degrés de la substance décrite par Béchamp sous le nom d'*amidon soluble*, colorant l'iode en bleu.

Les trois corps, savoir :

1° L'amidon soluble, coloré en bleu par l'iode;
2° α La dextrine colorée en rouge brun;
3° β La dextrine qui reste incolore,

sont donc identiques au point de vue de leur action sur la lumière polarisée et leur pouvoir rotatoire spécifique ne correspond en aucune manière avec ceux indiqués par Béchamp comme appartenant à la dextrine, soit + 138°.68 ou + 176 degrés.

Desséchée sur l'acide sulfurique, son poids devient constant lorsqu'elle ne contient plus que 9.5 à 10 pour 100 d'eau. Cette eau est complétement perdue dans un courant d'air sec à 100 degrés. Six déterminations sur des échantillons différents donnèrent des nombres dont les deux cités plus haut sont les extrêmes. $C^6H^{10}O^5 + H^2O$ contient 10 pour 100 d'eau. Il n'y a, d'ailleurs, aucune incertitude sur la composition de ce corps; nous avons fait deux analyses élémentaires, une de la dextrine α, l'autre de la dextrine β desséchées en même temps dans un même courant d'air et nous avons trouvé les résultats suivants :

	α	β	Nombres théoriques pour la formule $C^6H^{10}O^5$.
Carbone.....	44.16	44.23	44.44
Hydrogène.....	6.44	6.36	6.17

Il est inutile de faire remarquer la signification de ces nombres; ils approchent suffisamment des nombres théoriques, si l'on considère que le corps contient au moins 2 pour 100 de substance plus riche en eau que la dextrine, et par conséquent plus pauvre en carbone.

Lorsque l'on traite une solution de dextrine avec de l'extrait de malt, son pouvoir réducteur augmente graduellement; il devient constant lorsque 100 de dextrine, ainsi transformée, réduisent comme 66 de glucose. Le pouvoir rotatoire spécifique de la matière en solution est alors $[\alpha] = 150$ degrés; au lieu de + 213 degrés qu'il était avant la transformation.

Rien dans les faits qui précèdent n'explique pourquoi la transformation s'arrête lorsque le composé réducteur formé, pour 100 de matière, réduit comme le feraient 66 de dextrose.

Il nous faut donc maintenant étudier ce corps réducteur et chercher dans ses propriétés l'explication du phénomène.

Si nous supposons que la substance *d*, décrite plus haut, est de la dextrose ayant un pouvoir rotatoire spécifique égal à + 53 degrés, nous trouvons, pour le composé non réducteur, un angle $[\alpha] = + 212°.3$.

On n'obtiendrait pas ce même angle évidemment pour les composés *a*, *b* et *c* si le corps réducteur de ces substances était de la dextrose. En supposant, en effet, que le pouvoir rotatoire spécifique du corps non réducteur fût dans ce cas + 212 degrés, celui du corps réducteur serait + 120 degrés environ.

Dubrunfaut (1) a indiqué que, dans la réaction de la diastase sur l'empois d'amidon, il se produit un sucre ayant un pouvoir rotatoire trois fois aussi grand que la dextrose, savoir : $\alpha = + 159°.6 = (+ 53°.2 \times 3)$. Il prétend que ce sucre est identique avec celui qui se forme pendant la première période de la réaction de l'acide sulfurique sur l'empois d'amidon; il ajoute qu'il présente la même forme cristalline que la dextrose, mais qu'il est moins soluble dans l'alcool.

Comme il est démontré plus haut par l'étude des corps *a*, *b*, *c*, la substance qui réduit l'oxyde de cuivre a un pouvoir rotatoire spécifique égal à $[\alpha] = + 120$ degrés, si celui du corps non réducteur est 213 degrés. Ce fait est vrai dans toutes les circonstances aussi bien avec la substance offrant le plus grand pouvoir réducteur qu'avec celle qui jouit de cette propriété à un moindre degré.

Nous avons préparé le corps décrit par Dubrunfaut et nous ne doutons nullement que nous

(1) *Annales de chimie et de physique* (3), t. XXI, p. 178.

n'ayons obtenu le même composé que lui. Son pouvoir rotatoire spécifique est $[\alpha] = +150$ degrés; Dubrunfaut avait trouvé 159°.6. Il est beaucoup moins soluble dans l'alcool que la dextrose et présente la même forme cristalline. Nous trouvâmes, cependant, que 100 de ce corps réduisent seulement comme 65 de dextrose. Si la substance sans action sur l'oxyde de cuivre est de la dextrine (dont le pouvoir rotatoire est + 213 degrés), le pouvoir rotatoire du composé réducteur serait + 121 degrés, presque le nombre obtenu invariablement pour la substance réductrice. Il suit de là que si le corps décrit par Dubrunfaut est un sucre pur 100 parties agissent sur l'oxyde de cuivre comme 65 de glucose seulement; si, au contraire, c'est un mélange de sucre et de dextrine, le sucre ne peut avoir le pouvoir rotatoire spécifique indiqué par lui, c'est-à-dire trois fois celui de la dextrose soit + 159°.6, mais bien le pouvoir rotatoire 121 degrés.

Les expériences qui suivent ont été faites dans le but de connaître si la substance est un simple composé ou un mélange. Nous donnons ci-dessous son mode de préparation.

On mélangeait 100 grammes de malt desséché à l'air avec 300 centimètres cubes d'eau à 40 degrés, et on agitait le tout énergiquement pour bien disséminer les granules d'amidon dans le liquide; ensuite, on versait le tout dans 2 litres d'eau bouillante. La pâte était refroidie à 40° centigrades, puis additionnée de 20 grammes de levûre de bière; on maintenait le mélange entre 40 et 45° centigrades pendant trois heures. Puis on faisait bouillir pendant quelque temps; on laissait refroidir, on filtrait et l'on évaporait à 80° centigrades, de manière à réduire le tout à 300 centimètres cubes. La matière solide en solution, calculée d'après la densité en partant de la supposition que 10 grammes dans 100 centimètres cubes donnent une densité de 1.0385, avait un pouvoir rotatoire $[\alpha] = +170$ degrés.

Il était le même après l'évaporation qu'avant l'ébullition; d'où il résulte que ces deux opérations ne produisent aucun changement dans la substance. On fit bouillir le sirop avec 2 litres d'alcool d'une densité égale à 0.820 degrés. Après le refroidissement, on sépara par décantation, du sirop non dissous, la liqueur claire qu'on mit dans un flacon fermé par un bouchon de liége. Au bout de six jours, on vit sur les parois du flacon une croûte d'apparence cristalline. La substance desséchée dans un courant d'air à 100 degrés avait un pouvoir rotatoire spécifique égal à $[\alpha] = +150$ degrés et réduisait la solution cupro-potassique comme 65 pour 100 de glucose.

Nous fîmes cinq autres preparations en opérant ainsi qu'il suit :

1° La liqueur-mère de la dernière cristallisation fut filtrée et mise à part. Au bout d'une semaine, on sépara la masse cristalline formée.

2° De la liqueur-mère précédente, on retira une nouvelle proportion de cristaux.

3° Une autre portion d'empois d'amidon fut traitée comme il est dit plus haut. La matière solide en solution présenta un pouvoir spécifique $\alpha = +166$ degrés et un pouvoir réducteur égal à 51 pour 100 de glucose.

La liqueur filtrée et froide fut évaporée jusqu'à réduction à 300 centimètres cubes, placée sur un dialyseur au-dessus de 2 litres d'eau et abandonnée au repos pendant vingt heures. La matière solide provenant de cette opération avait un pouvoir rotatoire égal à + 150 degrés ; 100 parties agissaient sur l'oxydé de cuivre comme 65 de glucose.

Le sirop obtenu par l'évaporation des liqueurs *diffusées*, provenant de plusieurs expériences analogues à la précédente, fut traité avec assez d'alcool pour en dissoudre la moitié à la température de l'ébullition. On décanta après refroidissement et l'on fit cristalliser. On recueillit la substance blanche, cristalline, au bout d'une semaine.

4° On traita une partie de ce composé avec une quantité d'alcool insuffisante pour dissoudre le tout à l'ébullition; la solution refroidie, on décanta le liquide clair et on laissa cristalliser.

5° La première cristallisation dans l'alcool fut dissoute dans l'eau, et cette liqueur fut abandonnée à elle-même au-dessus d'acide sulfurique. Au bout d'un certain temps, la solu-

tion se transforma en une masse pâteuse cristalline. Après avoir pressé ces cristaux entre des feuilles de papier à filtrer, on les fit recristalliser dans l'alcool.

Dans le tableau suivant, on a consigné les nombres obtenus dans l'analyse des cinq préparations 1, 2, 3, 4, 5 desséchées préalablement dans un courant d'air à 100 degrés.

SUBSTANCES	POUVOIR ROTATOIRE SPÉCIFIQUE	POUVOIR RÉDUCTEUR POUR 100 SUR L'OXYDE DE CUIVRE
1	+ 150°.6	64.4
2	+ 150°.6	65.0
3	+ 149°.5	64.4
4	+ 150°.0	63.9
5	+ 150°.6	65.5

Ces nombres laissent très-peu de doute sur la nature de ces cinq substances; on doit les considérer comme identiques. D'ailleurs, en raison des traitements divers qu'ils ont subis dans leur préparation, nous sommes portés à conclure que ce corps est un composé simple et non un mélange de sucre et de dextrine. Les faits suivants viennent, d'ailleurs, à l'appui de cette opinion.

I. — Le dernier produit, le produit final de l'action de l'extrait de malt sur l'empois d'amidon au-dessous de 50 degrés, est une substance ayant un pouvoir rotatoire égal à celui du corps en question (en tenant compte de l'extrait de malt ajouté); elle agit de la même manière sur la solution cuprique; 100 parties de cette substance réduisent comme 65 de glucose.

II. — Quel que soit le pouvoir rotatoire spécifique de la substance dissoute de l'empois d'amidon par l'action de l'extrait de malt, ce composé, passant au travers du dialyseur et provenant du sirop laissé par l'évaporation, présente toujours une activité optique égale à $[\alpha] = 152$ degrés environ.

Nous donnons ci-dessous quelques résultats choisis parmi ceux que nous avons obtenus dans un grand nombre d'observations. Les pouvoirs rotatoires spécifiques de la substance en solution dans les liqueurs diffusées variaient entre le maximum + 152 degrés et le minimum + 149 degrés.

Première liqueur diffusée, pouvoir rotatoire spécifique = + 150 degrés.
Deuxième — — — = + 152 —
Troisième — — — = + 149°.8
Quatrième — — — = + 119°.8
Cinquième — — — = + 149 degrés.
Sixième — — — = + 151 —

III. — Si la substance était un mélange d'un tiers de dextrine et de deux tiers de sucre, comme semble l'indiquer la réduction sur l'oxyde de cuivre, elle contiendrait :

Carbone..... 41.47 pour 100.
Hydrogène..... 6.49 —

L'analyse des préparations II et III, desséchées préalablement dans un courant d'air à 100 degrés, a donné les résultats suivants :

	II	III
Carbone.....	41.97 pour 100.	42.02 pour 100.
Hydrogène.....	6.48 —	6.50 —

La théorie donne, pour un sucre isomère avec le sucre de canne ou avec la lactose :

Carbone..... 42.10 pour 100.
Hydrogène..... 6.43 —

Ce résultat, rapproché des faits exposés plus haut, laisse très-peu de doute sur la nature et la composition du corps en question. Parce qu'il réduit la solution cuprique comme deux tiers de glucose, ce n'est pas une raison pour le considérer comme un mélange. La lactose, composé parfaitement défini, réduit seulement comme $^{7}/_{10}$ de glucose (quantité bien proche de $^{6}/_{9}$) et est isomère avec la substance ici décrite, autant au moins que peut le prouver l'analyse élémentaire.

Si donc le corps en question est un simple sucre, et tout vient à l'appui de cette supposition, nous trouvons l'explication du phénomène qui a donné lieu à nos recherches. Ce sucre, que l'on doit, d'après Dubrunfaut, appeler *maltose*, est le produit final de l'action de l'extrait de malt sur l'empois d'amidon; il se transforme en dextrose par l'action prolongée des acides.

Beaucoup de points intéressants se rattachent à l'étude de ce corps; nous continuons nos recherches.

DE L'EMPLOI DU SAVON DANS L'INDUSTRIE TEXTILE.

Par le docteur H. Vohl, à Cologne.

Pour faire suite à mes recherches sur les savons mous ou de potasse en général (1), j'en ai poursuivi l'examen au point de vue plus spécial de leur application dans l'industrie des tissus, et je me suis proposé d'établir dans quelles limites peut varier, dans ces savons, la dose d'alcali et d'acide gras, sans préjudice pour l'effet qu'on veut produire et sans nuire à la fibre de l'étoffe.

La consommation de savon dans l'industrie textile est très-considérable, et cette substance ne peut pas être complétement remplacée. Tous les essais qui ont été faits dans ce but, avec les alcalis, les carbonates alcalins, l'ammoniaque et ses composés, ont toujours fait revenir à l'emploi du savon.

La composition du savon qui convient dans chaque cas particulier dépend du résultat qu'on veut obtenir et de la nature de la fibre à laquelle on veut l'appliquer. Il est donc de la plus grande importance pour le fabricant de connaître les éléments constitutifs ainsi que la manière de se comporter du savon dont il peut faire usage. Il doit savoir, en outre, quelles variations on peut accorder à ces éléments sans diminuer l'effet du savon et sans faire souffrir la fibre.

Dans l'industrie textile, on emploie des savons neutres et des savons alcalins. Dans ces derniers, l'excès d'alcali peut exister soit à l'état d'alcali libre, soit à l'état de carbonate alcalin; il n'est pas rare aussi que ces deux corps s'y trouvent à la fois.

Nous étudierons en premier lieu les savons dits *neutres*.

LES SAVONS NEUTRES ET LEUR EMPLOI DANS L'INDUSTRIE DE LA SOIE.

Les savons neutres dont on fait usage dans la fabrication des tissus sont principalement des savons d'huile, notamment d'huile d'olives et de soude. On les emploie surtout pour les soieries, et on les désigne sous le nom de *savons de Marseille*; ils servent au décreusage, c'est-à-dire au dégommage et à la cuite de la soie.

Pour pouvoir fixer la qualité que doit posséder un savon pour être propre à cette opération, il est nécessaire d'abord de bien connaître la composition et les propriétés de la soie crue, ainsi que la fonction que remplit le savon dans ce traitement.

D'après Mulder, 100 poids de soie crue renferment :

---

(1) *Polytechnisches Journal*, 1872, t. CCIV, p. 53; *Moniteur scientifique*, février 1873.

	Soie jaune.	Soie blanche.
Fibroïne	53.37	54.04
Gélatine	20.66	19.08
Albumine (?)	24.43	25.47
Cire	1.39	1.11
Corps gras et résineux	0.10	0.30
Matière colorante	0.05	....
	100.00	100.00

En 1863, fut publiée une étude approfondie sur la soie par Cramer (1). L'auteur y démontre que l'albumine, dont parle Mulder, manque dans la soie et que l'erreur provient de la solubilité dans l'acide acétique de la matière azotée.

La matière pure de la soie, la fibroïne, forme les 50 à 60 pour 100 de la soie crue.

D'après Stædler, une certaine quantité de mucilage (l'albumine de Mulder) est nécessaire pour l'élasticité de la soie; il faut en tenir compte pendant le décreusage, car, complétement purgée de mucilage, la soie devient dure et cassante.

En 1869, Mène examina seize sortes de soie crue jaune, et trouva, en moyenne, les résultats suivants :

Fibroïne	50.0	à 51.4	pour 100.
Gélatine (soluble dans l'eau)	16.0	18.5	—
Cire, corps gras et résineux (solubles dans l'éther)	1.9	2.5	—
Matière azotée, soluble dans l'acide acétique (albumine de Mulder)	16.8	19.0	—
Eau	9.0	11.7	—
Cendre	1.7	3.7	—

De ces expériences, il résulte que la quantité de fibroïne dans la soie ne subit pas de variations bien grandes; que ceux de ses éléments, au contraire, qui doivent être éliminés soit entièrement, soit en partie, peuvent varier davantage, et qu'enfin la cendre est sujette à des déviations quantitatives considérables.

Il est à regretter que Mène n'ait pas indiqué si les diverses sortes de soie dont il parle étaient d'un cocon de la même espèce et si elles provenaient d'une ou de plusieurs récoltes différentes (2).

Relativement à la cendre, nous ajouterons que Guinon, qui a aussi fait des communications sur ce sujet, admet que la soie crue contient beaucoup de chaux et que celle-ci est nuisible à l'apprêt (3).

En 1860, A. Sobrero faisait une communication importante relative à l'influence pernicieuse qu'exerce, pendant le décreusage, une trop forte dose de substances minérales dans la soie (chaux, magnésie, albumine, oxyde de fer) (4).

Quant aux positions respectives qu'occupent dans la soie crue ses divers éléments, elles sont les suivantes : la fibroïne forme la partie interne, c'est-à-dire le noyau du fil, tandis que les autres substances : gélatine, mucilage, cire, graisse, matières résineuses et colorantes en constituent l'enveloppe extérieure.

Ces dernières substances, outre leurs dissolvants particuliers, l'eau, l'alcool, l'éther et l'acide acétique, ont encore quelques dissolvants communs, notamment la soude et la potasse, ainsi que des oléates alcalins (savons). La fibroïne, au contraire, est insoluble dans les dissolvants neutres et l'acide acétique. Les alcalis et les solutions alcalines, ainsi que les

(1) Cramer, *Untersuchung der Seide und des thierischen Schleimes. Inaugural-Dissertation*, Zurich, 1863. — *Journal für praktische Chemie*, t. XCIII, p. 347. — *Polytechnisches Journal*, t. CLXXVI, p. 53.

(2) Ch. Mène, *Comptes-rendus*, t. LXIX, p. 828.

(3) Guinon, *Comptes-rendus*, t. XLII.

(4) Sobrero, mémoire présenté à l'Académie des sciences de Turin, 12 février 1860. — Glénard : De l'influence des bases inorganiques dans le décreusage de la soie, *Répertoire de chimie appliquée*, t. II, p. 97.

acides minéraux forts, les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique attaquent la fibroïne et la dissolvent partiellement avec décomposition.

Les solutions très-étendues de potasse ou de soude caustique ne dissolvent pas, il est vrai, *immédiatement* la fibroïne, mais il n'en faut pas moins se garder, dans la pratique, d'employer même la plus petite quantité d'alcalis libres, car ils privent la soie de son beau brillant, endommagent sa solidité et la rendent molle, souvent au point de la réduire à l'état de bouillie.

Le seul dissolvant à réaction alcaline, pour les matières superficielles de la soie, qui ne détruit pas la fibroïne est une lessive neutre de savon.

DÉCREUSAGE DE LA SOIE.

Lorsqu'on tisse de la soie crue, on obtient une étoffe dure, raide et peu lustrée.

Cet état ne convient qu'à un petit nombre d'étoffes, les gazes, par exemple, les blondes, etc., parce qu'on n'y recherche ni la souplesse ni l'éclat.

Pour obtenir, au contraire, un tissu doux, souple et lustré, il faut d'abord affranchir la fibre de ses matières gommeuses et résineuses.

A ce procédé doit aussi être soumise la soie destinée à être teinte, car l'enveloppe gêne la combinaison de la fibroïne avec la matière colorante, et celle-ci se *dépose* seulement à la surface du fil, de sorte que souvent l'eau tiède suffit pour enlever la couleur.

C'est cette opération de nettoyage ou d'apprêt qui est désignée sous le nom de *décreusage de la soie*; elle se compose, comme nous l'avons déjà dit, du *dégommage* et de la *cuite*. Le but de ce procédé est d'affranchir la soie de la gélatine, cire, graisse, matière colorante jaune et d'une partie de sa matière azotée (l'albumine de Mulder).

Elle subit ainsi une perte qui, en moyenne, est de 25 pour 100, mais qui, pour certaines sortes et dans certaines années, peut s'élever à 38 et 40 pour 100.

D'après Mulder, la graisse, la cire, la gélatine et la matière colorante, forment ensemble les 22.3 pour 100 de la soie; il en résulte que ce sont principalement ces substances qui sont enlevées par le décreusage et que la matière azotée n'entre que partiellement en dissolution.

On a déjà dit que le dissolvant qui convient le mieux à l'enveloppe de la soie est une solution neutre et bouillante de savon, et qu'on emploie de préférence, à cet effet, du savon d'huile d'olives et de soude, connu sous le nom de *savon de Marseille*, bien que tout autre savon neutre puisse remplir le but, que la nature de l'acide gras soit ici indifférente et qu'il faille plutôt que le savon soit dans un état neutre parfait et, par suite, qu'il n'y ait pas d'excès d'alcali.

Ainsi, le même effet est obtenu non-seulement avec du savon de Marseille, mais aussi avec du savon d'huile de palme. Celui-ci a, en outre, un avantage relativement au prix. Le savon neutre d'oléine et de soude fait aussi le même emploi si l'oléine provient de fabriques de stéarine qui travaillent avec la saponification par la chaux.

Relativement à la neutralité des divers savons à l'huile d'olives, il est à remarquer que la dose centésimale d'alcali des différentes sortes de ces savons peut varier sans que l'état neutre de chaque savon en soit altéré.

Cette oscillation provient de la diversité de composition de l'huile employée dans la fabrication du savon. Le rapport des graisses liquides aux graisses solides y est sujet à des variations très-grandes qui dépendent de la culture et du climat du lieu de fabrication. Les huiles d'olives italiennes, françaises et espagnoles, en outre qu'elles diffèrent dans leur qualité, ne varient pas peu dans la dose d'acides gras liquides et solides; il en résulte des différences dans la dose d'alcali des savons neutres qu'elles servent à préparer, sans cependant que la neutralité des savons plus riches en alcali en soit détruite.

Les diverses sortes d'huile d'olives sont constituées par des quantités différentes d'acide palmitique, stéarique et oléique, si l'on considère, avec Heintz, l'acide margarique comme un mélange des acides palmitique et stéarique.

Comme les différents acides gras des huiles d'olives diffèrent aussi dans leur capacité de saturation, il est évident que des huiles de composition différente saturèront des quantités d'alcali différentes.

Ainsi, par exemple, 100 poids des divers acides anhydres exigent pour leur saturation, c'est-à-dire pour la formation d'un savon neutre, les poids de soude suivants :

Acide palmitique.....	12.51
Acide oléique.....	11.35
Aide stéarique.....	11.27

Il en résulte, d'une manière indubitable, que, seule, la dose centésimale d'alcali ne donne aucune indication sur la neutralité d'un savon, et il est nécessaire de doser à part l'alcali *combiné*, le *carbonate alcalin* et l'*alcali libre* qui peuvent exister dans le savon. Un savon qui montre *plus que des traces* d'alcali libre ou de carbonate alcalin ne doit donc pas être employé à la cuite de la soie, ou ne doit l'être qu'avec beaucoup de précaution.

Quant à l'huile d'olives dont est fabriqué le savon de Marseille, elle diffère avec son lieu de provenance.

L'huile de Provence occupe le premier rang pour la qualité et la quantité du savon qu'elle fait obtenir. L'huile napolitaine fournit également, en général, un excellent savon. L'huile d'olives de Sicile donne un savon de bonne qualité, mais coloré en vert; avec l'huile d'Aix, il est coloré en jaune citron. Toutes ces huiles, à cause de leur haute dose d'acides gras solides (acide palmitique, etc.) donnent un savon plus riche en alcali que les huiles de Calabre, de Corse, de Sardaigne et de Tunis qui contiennent plus d'acide oléique que les premières huiles. Les savons faits avec les huiles de lavande et d'Espagne sont, il est vrai, fortement colorés, mais ils sont excellents pour le décreusage.

Pour la recherche et la détermination quantitative de l'alcali dans un savon, on a proposé plusieurs méthodes qui répondent plus au but et qui ont donné des résultats plus ou moins exacts.

Comme les acides gras, même dans les savons neutres, ne détruisent pas la réaction alcaline de la base, les sels neutres de ces acides posséderont évidemment une réaction alcaline, et la coloration en bleu du papier de tournesol rouge ne peut pas être une preuve de la présence d'alcali libre ou de carbonate alcalin.

W. Stein a, pour cette raison, proposé, pour la recherche d'alcali libre dans les savons ordinaires, une autre méthode qui consiste à passer sur la coupe fraîche du savon à examiner, une solution de chlorure de mercure et de déduire la quantité d'alcali libre de celle de l'oxyde de mercure.

Pour rechercher l'alcali libre dans les savons résineux, il emploie un azotate de mercure neutre. Si le savon contient de l'alcali caustique, il se sépare du protoxyde de mercure noir (1). Mais cette méthode est, dans beaucoup de cas, inadmissible et elle ne se prête pas à la détermination quantitative de l'alcali libre ou carbonaté.

Pour la recherche et le dosage de l'alcali libre dans un savon, il n'y a que la méthode de désalification qui soit de valeur; c'est la seule qui donne des résultats véridiques et précis.

Pour l'appliquer, on dissout, dans une cornue, de 20 à 25 grammes de savon dans de l'eau distillée, et on ajoute à la solution du sel ordinaire finement pulvérisé et *chimiquement pur*, tant qu'il se forme un précipité de savon. On sépare alors la lessive et on lave le précipité avec de l'eau salée pure ou on l'y fait fondre à plusieurs reprises.

On réunit ensemble tous les liquides et, dans le cas où le mélange possède une réaction alcaline sur le papier de tournesol rouge, ce qui indique la présence d'alcali libre ou de carbonate alcalin, on le traite par l'acide carbonique, on le fait bouillir et on l'évapore à siccité ou jusqu'à réduction à un petit volume, après quoi on y recherche directement l'acide carbonique dans l'appareil de Will-Fresenius.

Si la dose d'acide carbonique est la même d'après les deux essais, c'est que le savon contenait un excès de carbonate alcalin dont la quantité se trouve indiquée par celle de l'acide carbonique trouvé.

Si les résultats des deux essais ne sont pas d'accord et que le savon donne directement moins d'acide carbonique que la solution saline, c'est que, outre le carbonate, il contenait

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, par R. Fresenius, 5e année, p. 292.

aussi de l'alcali non combiné, lequel peut facilement être calculé quantitativement d'après la différence d'acide carbonique.

Si le savon essayé directement ne donne pas d'acide carbonique et qu'il ne s'en trouve que dans la lessive saline, il n'y avait dans le savon que de l'alcali libre dont la quantité sera calculée d'après celle de l'acide carbonique. Naturellement, si dans aucun des deux essais il ne se dégage d'acide carbonique, il n'y avait pas de mélange d'alcali dans le savon.

Cette méthode, lorsqu'on en a un peu l'habitude, donne des résultats très-satisfaisants et peut être employée pour les savons de potasse aussi bien que pour ceux de soude, avec cette différence seulement que, dans le premier cas, au lieu d'eau salée, il faut prendre du chlorure de potassium.

Si le savon contient à la fois de la soude et de la potasse, une analyse chimique peut seule fournir la solution désirée. Mais cela n'a lieu que fort rarement et ne se présente presque jamais dans un bon savon à décreuser la soie.

Je ne saurais passer ici sous silence que déjà, en 1853, Calvert avait essayé d'examiner les savons employés à divers titres dans l'industrie, pour fixer la valeur que doit avoir le savon pour chacun de ses usages, le décreusage de la soie, le lavage de la laine, l'avivage des couleurs de garance. Il était parvenu à ce résultat général qu'un savon, pour pouvoir servir au décreusage, doit avoir la composition suivante (1) :

Acide gras.....	61.9
Soude.....	8.1
Eau.....	30.0
	100.0

D'après cela, du savon anhydre contiendrait, suivant Calvert, dans 100 parties pondérales :

Acide gras.....	88.438
Soude.....	11.562
	100.000

ou 13.074 poids de soude pour 100 poids d'acide gras.

La quantité de soude indiquée par Calvert, pour un savon destiné au décreusage, est trop élevée s'il s'agit d'un savon d'huile d'olives; ce n'est que pour un savon fabriqué avec de l'huile de coco qu'on peut employer tant de soude. 100 poids d'acide cocosique exigent 15.12 poids de soude, et l'huile de coco est souvent mélangée d'acide oléique.

Un bon savon de Marseille anhydre, qui peut être employé sans désavantage dans la fabrication de la soie, contient, en moyenne, sur 100 poids, 88.469 poids d'acide gras et 11.531 de soude (combinée).

Une plus grande dose de soude, même à l'état de carbonate, est nuisible si elle n'est exigée par des motifs particuliers comme la dureté de la soie, la maladie ou l'insuffisance de nourriture du cocon ainsi que la présence de la chaux dans l'eau employée au dévidage.

D'après les expériences de B. Unger, 100 poids d'huile de coco demandent, pour leur saponification, 13.36 poids de soude (2).

D'après Bolley, le savon peut, dans le décreusage, être remplacé par du borax, dont l'emploi est surtout avantageux dans la première partie de cette opération, c'est-à-dire dans le dégommage. Cette proposition de Bolley mérite toute l'attention, parce qu'elle réalise une grande économie de savon et qu'en outre le borax peut facilement être régénéré (3).

Ainsi qu'on l'a déjà dit, la soie crue contient une quantité assez considérable de substances minérales dont l'action est surtout destructive pendant le décreusage. Ce sont surtout la chaux et la magnésie qui opposent de la résistance à cette opération; en partie, elles existent dans la soie avant le traitement et, en partie, elles s'y déposent par suite du dévidage avec de l'eau calcaire.

Comme tous les hydrates de carbone, la gélatine de la soie a le pouvoir de dissoudre la

(1) Calvert, *Polytechnisches Journal*, t. CXXVIII, p. 213.
(2) *Polytechnisches Journal*, t. CXCI, p. 400.
(3) *Polytechnisches Journal*, t. CXXV, p. 320.

chaux et la magnésie, et, par suite, de les extraire de l'eau où elles sont en dissolution. Des quantités notables de ces terres alcalines se trouvent aussi dans l'enveloppe de la fibroïne. Si donc une telle soie est mise en contact avec du savon, il se formera immédiatement des savons de chaux et de soude insolubles qui, en partie, se déposeront sur la soie et empêcheront l'action du savon, et en partie produiront un précipité dans la solution de savon et la rendront laiteuse.

La consistance mucilagineuse de la lessive, après son emploi au dégommage, provient de la chaux et de la magnésie contenues dans la soie.

La soie qui donne lieu à un tel précipité n'a pas d'éclat et devient dure après le séchage. Il faut l'affranchir de la chaux et de la magnésie en la traitant par de l'acide chlorhydrique ou sulfurique très-étendu, en la lavant dans l'eau et en la plongeant ensuite dans un bain de savon très-dilué.

NOTICE SUR LA GLYCÉRINE.

Par M. Fr. Nitsche.

La glycérine, découverte par Scheele pendant la préparation de l'emplâtre de plomb (1783), fut désignée par lui sous le nom de *sucre d'huile*. Ce n'est que quarante ans plus tard qu'elle reçut de M. Chevreul le nom de glycérine et qu'elle fut reconnue, par ce chimiste, la base de toutes les graisses naturelles.

On a bien, à partir de cette époque, et peu à peu, commencé à connaître et à apprécier les propriétés de ce nouveau corps; mais il a fallu encore quarante autres années pour qu'il commençât à jouer un rôle modeste comme article de commerce. Aujourd'hui, l'importance de la glycérine est grande, et son avenir est plus grand encore.

Comme alcool triatomique du radical glycéryle, la glycérine a bien sa place parfaitement marquée parmi les combinaisons qui occupent la chimie organique; mais tant que cette science n'aura pas atteint son but final, la connaissance du rapport entre tous les corps, la situation de la glycérine dans le monde de la matière ne saurait être bien comprise. La multiplicité des points de départ et d'attache qui se présentent lorsqu'on étudie ce corps et ces dérivés en est la preuve.

Les graisses animales sont des combinaisons de glycérine. L'étude du protagon, qui existe originairement dans le cerveau de l'homme, l'a fait considérer comme composé d'acide stéarique, de neurine et d'acide phosphoglycérique. Dans la bile et le foie se trouvent des combinaisons glycéryles. Pasteur a démontré que la décomposition bien connue du sucre en alcool et acide carbonique par la fermentation n'était pas le seul effet de cette dernière, et qu'il se formait en outre, comme produit de décomposition, de la glycérine et de l'acide succinique. L'allyle et le propyle ont un rapport direct avec la glycérine; le premier de ces corps étant pris pour point de départ, la glycérine peut être formée directement avec les éléments, et inversement, les composés allyliques, comme les essences de moutarde et d'ail, peuvent être obtenus artificiellement au moyen de la glycérine.

La glycérine a pour composition : $\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3 = C \left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ HO \\ HO \\ HO \end{matrix}\right.$

Dans les graisses naturelles, les 3 atomes d'hydrogène de cette formule sont remplacés par les radicaux acides, oléine, palmitine et stéarine.

Le suif ordinaire, par exemple, est un mélange, en proportions variables, de trioléine, de tripalmitine et de tristéarine :

$$\left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ (C^{18}H^{33}O)^3 \end{matrix}\right\} O^3 + \left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ (C^{18}H^{31}O)^3 \end{matrix}\right\} O^3 + \left.\begin{matrix} C^3H^5 \\ (C^{18}H^{35}O)^3 \end{matrix}\right\} O^3.$$

La seule méthode rationnelle et pratique pour préparer la glycérine, c'est la saponification

des graisses naturelles par l'un quelconque des moyens employés dans la fabrication de stéarine ; la décomposition des graisses par la vapeur à haute pression, dans les appareils appelés autoclaves, est le procédé qui fournit le rendement le plus avantageux de glycérine, tant au point de vue de la qualité que de la quantité.

Les fabriques qui obtiennent les acides gras par la saponification dite acide perdent une certaine partie de glycérine, attendu qu'elle est partiellement décomposée par l'acide sulfurique, en même temps qu'elle se colore fortement en brun.

Les graisses une fois décomposées, les acides gras, en vertu de leurs poids spécifiques, se séparent de la glycérine, qui est alors soumise aux opérations du raffinage.

Ces dernières opérations permettent de juger de la qualité qu'aura finalement la glycérine.

L'état dans lequel on se propose de l'obtenir, c'est celui d'un produit incolore, inodore, insipide, et, en même temps, chimiquement pur.

La glycérine de M. Sarg a la réputation de posséder toutes ces qualités.

La densité, la couleur, la saveur et l'odeur, ainsi que la réaction sur l'acide sulfurique, le chlorure de baryum, l'oxalate d'ammoniaque, l'azotate d'argent, le papier de tournesol et le molybdate d'ammoniaque constituent des éléments suffisants pour connaître la valeur d'une glycérine donnée. La détermination quantitative de l'ensemble des éléments constitutifs n'est sans doute pas non plus sans importance, mais la nécessité ne s'en présente jamais que lorsque l'analyse qualitative a donné des résultats dont on a lieu d'être surpris.

Avant d'entrer dans la considération de l'importance industrielle de la glycérine, il nous sera permis de nous étendre un instant sur une de ses propriétés qui est à peine connue et dont l'application ne l'est pas du tout, bien qu'elle forme le principe sur lequel repose la méthode la plus simple et la plus parfaite pour purifier la glycérine. Cette propriété, c'est *de pouvoir cristalliser dans certaines circonstances*. En cristallisant, la glycérine concentre et précipite toutes les impuretés des eaux-mères d'une manière analogue à celle qui a été décrite par Tyndall pour la congélation de l'eau. (1)

C'est en 1867 que les cristaux de glycérine ont été observés pour la première fois. De la glycérine, envoyée à Londres, dans un tonneau, par M. Sarg, y arriva entièrement et très-fermement gelée. Crookes rendit compte de ce fait dans le *Chemical News* ; il attribua cette cristallisation à l'action du froid et aux secousses subies par le tonneau pendant le trajet en chemin de fer.

Depuis, quelques chimistes ont prétendu avoir obtenu par différents moyens des cristaux de glycérine, mais, examinées de plus près, toutes leurs observations à ce sujet ne se sont pas confirmées, car ce n'était toujours que l'eau qui se séparait à l'état de glace. C'est ainsi que nous lisons encore, dans la *Chimists Association* du 12 avril 1873 : « Le président s'appuya sur les différentes expériences qu'il avait faites pour savoir si la glycérine se congèle en même temps que l'eau avec laquelle elle est mélangée, et il lui fut démontré qu'il n'en est pas ainsi. »

Cependant, le professeur Kraut, à Hanovre, avait, dès 1870, après plusieurs années d'études de laboratoire, trouvé le moyen de faire cristalliser la glycérine, quelles qu'en fussent la qualité et la quantité. Il abandonna sa méthode avec tous ses droits d'inventeur à MM. Sarg et Comp., qui l'ont fait breveter en Autriche, en Angleterre et en Russie, et l'ont appliquée sur une grande échelle.

La cristallisation a lieu dans des vases en tôle qui permettent de recueillir facilement les cristaux. Ceux-ci sont affranchis du liquide adhérent, au moyen d'un centrifuge (1,200 tours, quinze minutes de mouvement), puis fondus, lorsqu'ils sont devenus secs. S'il s'agit de la glycérine brute, il est nécessaire de faire cristalliser une seconde fois.

La température permet de juger du rendement de cette méthode de purification, car, au-dessus de + 2 degrés, les eaux-mères forment les 30 pour 100 de la glycérine employée. De sorte que l'utilité de ce procédé pendant un hiver comme celui de 1872-1873 peut être mise en doute.

Tandis qu'en 1871, environ 500 quintaux de glycérine ont pu, dans la fabrique de M. Sarg,

(1) *Das Wasser* (L'Eau). Leipzig, 1873.

être purifiés par cristallisation, on a dû, l'hiver dernier, se contenter de faire quelques expériences, intéressantes d'ailleurs, et qui ont conduit à des améliorations importantes.

Les cristaux de glycérine sont monoklynoédriques, absolument incolores, d'une saveur parfaitement sucrée, très-réfringents et fondant, à 20° centigrades, en une glycérine blanche de 30° 1/2 Baumé, qui, à cause de sa pureté, jouera un jour un grand rôle dans la médecine.

On ne connaît jusqu'à présent aucun autre corps qui réunisse en lui des propriétés aussi différentes et aussi précieuses que la glycérine. Elle est grasse au toucher, et les objets sur lesquels on l'étend, même en couche mince, sont rendus aussi complétement inaccessibles à l'air que par la graisse ; et cependant elle n'est pas une graisse et se mêle à l'eau et à l'alcool en toute proportion. Elle a un pouvoir dissolvant extraordinaire, et les solutions qu'y forment les matières organiques opposent une grande résistance aux influences atmosphériques.

Sa nature neutre et son innocuité absolue, son pouvoir hygrométrique, sa force collante, etc., la rendent susceptible des usages les plus variés, dont les plus importants seront énumérés plus loin.

La glycérine pure est employée comme moyen d'améliorer le vin, et c'est là son application la plus importante et la plus féconde. Tout vin naturel contient de la glycérine ; elle s'y forme pendant la fermentation et en quantité proportionnelle à la richesse en sucre du moût. Il est donc tout simple d'augmenter artificiellement la dose de glycérine du vin, s'il n'en contient pas suffisamment.

Cependant la quantité de glycérine dans le vin ne saurait indiquer sa qualité, vu qu'elle n'y dépasse jamais 0.9 pour 100. Ce qui est vrai, c'est que la glycérine est le seul moyen rationnel de sucrer le vin ; car si on ajoute du sucre, il provoquera toujours une sorte de seconde fermentation qui peut facilement gâter le vin.

La glycérine, au contraire, ne s'altère pas, et, de plus, elle favorise la précipitation des matières azotées qui lui sont extrêmement dangereuses. Une addition de glycérine favorise aussi la conservation du vin, sans influencer ses qualités, de sorte que, même dans les bons vins, il est bon d'ajouter 1/2 pour 100 par seau de glycérine chimiquement pure.

La quantité nécessaire est d'ailleurs indiquée par l'expérience.

La brasserie moderne emploie la glycérine pour améliorer le goût de la bière et pour en augmenter la conservation.

Des quantités considérables de glycérine sont employées dans la fabrication des liqueurs et dans la confiserie.

On en emploie beaucoup aussi pour le vinaigre et la moutarde, dans la fabrication du chocolat et pour la préparation des conserves.

Elle est particulièrement importante pour la tissanderie, la filature, la fabrication de draps, pour la teinture, l'impression et l'apprêt des tissus ; elle est mêlée à la pâte pour l'empêcher de moisir. Ajoutée aux couleurs, aux masses d'apprêt et aux mordants, elle empêche leur dessiccation trop rapide ; enfin, on s'en sert pour dissoudre la gomme, l'albumine, la caséine, etc., qu'elle préserve de la pourriture.

Le cuir tanné, plongé pendant quelque temps dans de la glycérine diluée, ne moisira jamais ni ne deviendra cassant, et conservera toujours sa densité naturelle. Aux couleurs pour timbres, encres et cires, on ajoute un peu de glycérine. Le tabac à fumer et à priser en est conservé humide.

La glycérine est le meilleur moyen de graissage pour des éléments de machines délicats, comme, par exemple, ceux des armes à feu ; elle ne s'épaissit pas, ne devient pas rance et résiste parfaitement au froid.

Cette dernière propriété rend la glycérine indispensable pour le remplissage des compteurs à gaz, car un mélange de 100 parties d'eau et de 50 parties de glycérine (de 25° Baumé) ne se congèle qu'à — 10° centigrades, et un mélange de 50 parties eau et de 50 glycérine ne se solidifie qu'à — 30 degrés.

Qui ne connaît pas la nitroglycérine et les matières explosives qu'on en obtient, la dynamite et la dualine, matières qui ont éclipsé la poudre? Elles sont préparées avec de la glycérine très-concentrée et très-pure, quoique fortement colorée.

La consommation de glycérine pour cet usage se compte par milliers de quintaux.

Dans l'imprimerie, on employait auparavant, comme enduit pour les cylindres, une composition de colle et de sirop ; aujourd'hui cet enduit est de plus en plus abandonné et on se sert d'une masse formée de colle et de glycérine ; celle-ci a plusieurs avantages, qui consistent en une longue inaltérabilité, une grande élasticité, et en ce que les cylindres qui en sont enduits peuvent être employés pendant des semaines sans être nettoyés, ce qui procure une économie assez considérable de temps, de travail et d'encre.

La grande importance de la glycérine dans l'art capillaire et la parfumerie est visible par la faveur dont jouissent les articles de toilette à la glycérine.

L'emploi de la glycérine dans la médecine a été étudié par Davasse dans un Mémoire étendu publié dans la *Gazette médicale de Vienne*.

Les arts et les métiers, dans leur développement progressif, ne manqueront pas de trouver pour la glycérine bien d'autres applications encore. Puissent ces lignes atteindre le but qui les a surtout inspirées, et qui est d'engager le monde industriel à continuer l'étude de cette précieuse substance.

ÉTUDE SUR LA BIÈRE.

NOUVEAU PROCÉDÉ DE FABRICATION POUR LA RENDRE INALTÉRABLE.

Par M. L. Pasteur (1).

Tout le monde sait que la bière est éminemment altérable : pendant les chaleurs de l'été, elle ne résiste pas plus d'un mois à six semaines aux causes de sa détérioration. Le moût qui sert à sa préparation est d'une conservation plus difficile encore. A une température un peu élevée, le moût de bière peut devenir, dans l'intervalle de quelques heures, surtout par un temps orageux, le siége d'altérations diverses.

Les altérations du moût de bière et de la bière ont une si grande influence sur les procédés de fabrication de cette boisson, qu'on pourrait avancer, sans crainte d'erreur, que toutes les pratiques de l'art du brasseur sont liées à l'existence de ces altérations et dominées par la nécessité de lutter contre leurs désastreux effets. Une des plus dispendieuses de ces pratiques propres à assurer, dans une certaine mesure, la conservation du moût et de la bière, consiste dans l'emploi de la glace, et plus généralement des basses températures.

Qu'est-ce donc que ces altérations de la bière qui dominent à ce point la fabrication de cette grande industrie, et, si elles étaient connues dans leurs causes, ne pourrait-on pas espérer les combattre par des moyens plus économiques et plus simples que ceux auxquels s'est trouvée conduite une pratique intelligente?

J'ai imaginé un procédé nouveau de refroidissement et de fermentation qui réalise ce progrès.

Voici les résultats les plus essentiels de mon travail :

1° Toutes les altérations de la bière, soit de la bière achevée, soit de la bière en cours de fabrication et du moût qui sert à la produire, sont corrélatives du développement et de la multiplication d'organismes microscopiques, que j'appelle, pour ce motif, des *ferments de maladie;*

2° Les germes de ces ferments sont apportés par l'air, par les matières premières, par les ustensiles en usage...,

3° Toutes les fois qu'une bière ne renferme pas les germes vivants qui sont la cause immédiate de ses maladies, cette bière est inaltérable, quelle que soit la température de sa fabrication et de sa conservation;

---

(1) Communication faite par l'auteur dans la séance du 28 novembre 1873 de la Société d'encouragement. Ce mémoire, avec la planche qui l'accompagne et que nous reproduisons avec l'autorisation des rédacteurs, a paru dans le numéro de février 1874 du *Bulletin de la Société d'encouragement*. Dr Q.

4° Je démontre que, par l'emploi des procédés actuels de la brasserie, tous les moûts, tous les levains et toutes les bières renferment les germes des maladies propres à ces substances.

Prenons une bière quelconque dans le commerce, c'est-à-dire une bière qui aura été fabriquée par les procédés en usage dans les brasseries de France, d'Angleterre ou d'Allemagne; exposons-la dans des bouteilles closes à une température de 15 à 25° centigrades. Il arrive constamment (du moins je n'ai pas rencontré à ce fait une seule exception) que cette bière, dans l'intervalle de quelques semaines, s'altère jusqu'à devenir impropre à l'alimentation. La conservation ne serait possible, dans quelques cas exceptionnels, que par l'addition d'une quantité de houblon supérieure à celles que l'usage a consacrées (1). En même temps et parallèlement au progrès même de l'altération, on voit apparaître et se multiplier des organismes microscopiques divers.

Comment ces organismes ont-ils pris naissance?

Mes études antérieures ont établi que les liquides organiques les plus altérables, tels que le sang, l'urine, le jus de raisin, etc., se conservent indéfiniment, sans éprouver ni fermentation, ni putréfaction quelconques, lorsqu'on les expose à l'air ordinaire, mais à l'air débarrassé des poussières qu'il charrie sans cesse ou de celles qui sont déposées à la surface de tous les objets de la nature. Les contradictions que cette proposition a soulevées de la part des hétérogénistes, soit de ceux qui veulent que la matière brute puisse s'organiser d'elle-même, soit de ceux qui prétendent que les organismes microscopiques peuvent être engendrés par les matières albuminoïdes de l'économie vivante, sont venues échouer devant l'expérience si simple qui consiste à enfermer les liquides organiques dont il s'agit dans des vases ouverts, mais dont l'ouverture, placée à l'extrémité d'un tube sinueux, est assez éloignée du liquide contenu dans ces vases pour que les poussières, en suspension dans l'air, ne puissent arriver jusqu'au contact du liquide.

Cela posé, préparons une série de ces vases où du moût de bière sera en conservation parfaite depuis des semaines, des mois ou des années; puis, par un artifice très-simple, qui repose sur l'existence et l'emploi d'une deuxième tubulure soudée aux ballons dont je parle, introduisons séparément, dans chacun de ceux-ci, une goutte du dépôt de toutes les bières commerciales. Comme la bière la plus limpide contient toujours quelques globules de levûre en suspension, la fermentation alcoolique s'établira, les jours suivants, dans tous les ballons, et le moût de bière que chacun d'eux renferme se transformera en bière. Or, si l'on opère dans une étuve, à la température de l'été, et que les ballons y séjournent quelques semaines, on reconnaîtra que toutes les bières ainsi préparées seront altérées et qu'aux globules de levûre alcoolique ordinaire se trouveront associés, en nombre plus ou moins considérable, les ferments de maladie dont j'ai parlé tout à l'heure. Les germes de ces ferments existaient donc dans toutes les bières commerciales employées. Cette interprétation des faits est confirmée par les résultats suivants.

Si l'on prépare une bière privée de tout germe de maladie, et qu'on ensemence les moûts, conservés sans altération, non plus avec des bières fabriquées par les procédés actuels, mais avec cette bière exempte de germes vivants d'altération, on obtient, dans tous les cas, des bières parfaitement saines et une absence complète d'êtres vivants, autres que ceux qui constituent les globules de la levûre alcoolique. Cette expérience achève de prouver, en outre, la corrélation qui existe entre l'altération de la bière et la présence de certains organismes microscopiques.

De mes études sur le vin, j'avais déduit que le vin n'est pas un liquide altérable de lui-même. Cette conclusion est vraie également pour la bière. C'est en dehors de sa nature propre, de sa composition, qu'il faut chercher les causes de son altération. Les seules modifications qu'elle puisse éprouver spontanément sont des modifications d'ordre chimique, telles que *l'évent*, si on l'expose au contact de l'oxygène, ou des effets de vieillissement, par suite de réactions entre ses éléments constituants, principalement sous une influence oxydante lente et ménagée. Ces derniers changements dans la nature du liquide ne correspondent pas

(1) On agit ainsi pour les bières anglaises d'exportation, qui ont en outre une teneur en alcool plus élevée que les bières du continent.

à des états maladifs proprement dits; souvent même ils contribuent à son amélioration. Pour que la bière s'altère, pour qu'elle devienne *aigre, putride, filante, tournée, lactique...*, il est nécessaire que dans son intérieur se développent des organismes étrangers, et ces organismes n'apparaissent et ne se multiplient qu'autant que leurs germes existent, à l'origine, dans la masse liquide. Ces faits sont vrais pour les températures les plus hautes de l'atmosphère auxquelles la bière peut être exposée, à tel point qu'une bière pourrait faire le tour du monde et séjourner dans les pays les plus chauds, si elle ne portait en elle les organismes de maladie qui nous occupent. Elle ne pourrait éprouver que la seule fermentation alcoolique.

La nature du moût de bière donne lieu à des conclusions toutes semblables. Rien ne saurait mieux démontrer que les altérations du moût sont réellement dues à des organismes microscopiques que le fait rappelé tout à l'heure de l'inaltérabilité absolue de ce moût au contact de l'air, quand, par une ébullition préalable, on a détruit la vitalité des germes que le moût pouvait renfermer, et que, par un artifice quelconque, on place ensuite ce moût à l'abri des poussières que l'air charrie.

Des faits du même ordre nous sont offerts par la levûre de bière, ce produit indispensable de toute bonne fabrication. Toutefois, en ce qui concerne la levûre, les choses ne se présentent pas avec la même simplicité que pour la bière et le moût d'où on la tire. La bière et le moût de bière sont des substances mortes; ce n'est que par un langage figuré qu'on les considère quelquefois comme des liquides doués d'une vie propre. On comprend, dès lors, que ces liquides soient indestructibles tant qu'ils ne sont pas soumis à des causes extérieures de détérioration. La levûre, au contraire, est un être vivant. La matière des êtres vivants est-elle indestructible au contact de l'atmosphère, celle-ci étant envisagée comme un ensemble d'éléments gazeux ou de fluides impondérables n'ayant, à aucun degré, la puissance d'évolution de tout ce qui a vie? Nos cadavres à nous-mêmes, par exemple, resteraient-ils intacts, n'éprouvant que des phénomènes d'ordre physique ou chimique, tels que l'humectation ou la dessiccation, ou des oxydations lentes, s'ils n'étaient naturellement des sources de matières nutritives pour une multitude d'animaux ou de végétaux inférieurs? Enfin, pour la levûre de bière, les doutes que je soulève se compliquent encore d'un autre problème. On sait que des botanistes très-habiles, autrefois M. Turpin, de nos jours, en Allemagne, M. Hoffmann, pour ne citer qu'un seul nom, et présentement encore, en France, M. Trécul, ont cru devoir conclure de leurs observations que la levûre de bière peut faire naître des moisissures diverses, entre autres le *Penicillium glaucum*.

Que la levûre de bière soit éminemment altérable, tous ceux qui ont manié cette substance ont eu l'occasion de le constater. Pendant les chaleurs de l'été, et même à des températures plus basses, elle change de consistance dans l'intervalle de quelques jours, répand une odeur putride, perd son activité comme ferment. On sait aussi que ces altérations s'accompagnent du développement d'organismes microscopiques, bactéries, vibrions, ferment lactique, moisissures diverses. D'où viennent ces productions organisées? La levûre les engendre-t-elle d'elle-même par une modification de ses cellules dans des conditions de vie nouvelle; ou bien ces organismes trouvent-ils leur origine dans les poussières des objets avec lesquels la levûre a été en contact?

Je suis parvenu à préparer de la levûre privée de tout germe étranger à sa nature propre, et j'ai pu, dès lors, me rendre compte des changements qu'elle éprouve au contact de l'air pur. Chose assurément remarquable, dans ces conditions, la levûre paraît inerte comme une substance minérale, ne donne lieu à aucune putréfaction quelconque, et l'on ne voit apparaître, à sa surface ou dans son intérieur, ni moisissures, ni vibrions, ni bactéries, ni ferments acétique ou lactique; elle ne donne même pas naissance, dans ces conditions, au *mycoderma vini*, si voisin de la levûre par sa structure, sa forme, son mode de développement (1); enfin elle conserve son caractère ferment, quoique forcée de vivre pour un temps sur sa

(1) J'ai annoncé que le *mycoderma vini* se transformait en levûre de bière basse par la submersion dans un milieu nutritif sucré. Depuis lors, j'ai exprimé des doutes sur cette opinion et indiqué la cause d'erreur que je craignais. Je crois que l'interprétation que j'ai donnée des faits que j'avais observés est inexacte. Les articles du *mycoderma vini* se gonflent, en effet, par la submersion, et se transforment en cellules qui

propre substance; son protoplasma se modifie profondément, comme il arrive toujours pour des cellules où les phénomènes habituels d'assimilation se trouvent suspendus.

Si l'on se pénètre bien des principes qui précèdent et de leurs conséquences pratiques, il est facile de comprendre qu'on puisse parvenir à faire de la bière qui ne soit plus exposée à s'altérer, quelle que soit la température extérieure.

Nous pouvons considérer, tout d'abord, que la bière est forcément portée à l'ébullition lorsqu'elle est sous la forme d'extrait de malt houblonné; à ce moment, tous les germes de maladie du moût sont détruits. Opposons-nous donc, dès que cette opération de l'infusion de houblon est achevée, à l'introduction de germes nouveaux, doués de vie. Voici les dispositions auxquelles je me suis arrêté.

L'appareil dont je me sers (voir la figure ci-dessous) consiste essentiellement en une cuve de fer-blanc ou de tôle étamée, munie d'un couvercle à fermeture hydraulique et qui peut ne

communiquer avec l'air extérieur que par des tubes verticaux A et B, brisés pour le maniement du couvercle, mais dont les parties se rejoignent ensuite facilement, lesquels

agissent à la manière des cellules de levûre alcoolique, avec production d'alcool et de gaz acide carbonique; mais ces cellules n'ont pas, sous cet état nouveau, la faculté de se reproduire. La levûre *spontanée* qu'on voit apparaître et se multiplier doit provenir de germes de levûre apportés par l'air, qui tombent sur le *mycoderma vini* pendant qu'il est exposé en grande surface, lesquels germes se développent après la submersion.

tubes font l'office des cols sinueux des ballons de verre dont je me sers dans mes expériences sur les générations dites spontanées.

Le moût enfermé très-chaud dans la cuve est refroidi, soit par le contact de l'air, soit par un courant d'eau. On peut abréger la durée du refroidissement par une circulation d'eau intérieure à l'aide d'un serpentin. Rien de plus simple que de s'opposer à la rentrée des germes extérieurs pendant le refroidissement, en faisant arriver du gaz acide carbonique par l'un des tubes verticaux A ou B, pendant que l'autre de ces tubes laisse échapper l'excès du gaz. Ces tubes peuvent encore servir d'une autre manière pour que le moût refroidisse à l'abri des germes de maladie; en effet, notre appareil, muni de ses tubes, ou mieux de l'un d'eux qui restera ouvert, l'autre étant fermé, nous offre exactement la disposition des vases de verre à col recourbé et à ouverture éloignée du liquide dont il a été parlé ci-dessus. Pour ce moût de bière introduit bouillant à l'origine, les choses se passeront comme pour les liquides fermentescibles dans ces ballons de verre; il pourra se refroidir au contact de l'air, sans être exposé à s'altérer. L'expérience montre, en effet, que le moût peut se conserver dans ces conditions, quelle que soit la capacité des vases, aussi longtemps qu'on le désire, avec toutes ses qualités premières.

Il faut ensuite le mettre en levain, en opérant, autant que possible, à l'abri de l'air commun, ce qui est facile, et en se servant d'un levain tout à fait pur, condition indispensable à réaliser, et qui a été l'une des principales difficultés de mon travail.

Où trouver ce levain pur? J'ai reconnu que tous les levains des brasseries, même les mieux tenues, sont toujours impurs, parce que cette impureté est inhérente aux procédés mêmes qui sont en usage aujourd'hui. Or l'emploi de tels levains, non-seulement rend impossible la fabrication des bières inaltérables en vases clos, mais il exagère, au contraire, les défauts des procédés actuellement employés.

Dans ces conditions, les levains deviennent de plus en plus défectueux; c'est qu'il existe entre la levûre et les ferments de maladie de la bière une différence physiologique très-digne d'attention. Tandis que la levûre de bière vit et se multiplie au contact de l'air, plus rapidement et plus facilement qu'en présence du gaz acide carbonique, les ferments de maladie, au contraire, sont gênés dans leur vie et leur propagation par la présence du gaz oxygène : sous ce rapport, ils sont analogues à ce singulier vibrion que j'ai montré autrefois être le ferment butyrique et que l'oxygène de l'air prive de mouvement et d'action comme ferment. Il en résulte que, quand on opère à l'abri de l'air, les fermentations accessoires se développent avec facilité, tandis que la fermentation alcoolique est entravée, parce que la levûre de bière ne peut venir reprendre au contact de l'oxygène une source nouvelle d'activité; aussi toutes les tentatives de fabrication de la bière en vase clos, à l'abri de l'air, ont échoué jusqu'à présent. Mais tous ces effets sont la conséquence de l'impureté des levains habituels des brasseries (1), car, si ces derniers ne portaient pas en eux-mêmes des ferments étrangers, ceux-ci ne pourraient apparaître ni spontanément, ni par le fait d'une transformation de la levûre.

Tels sont les principaux motifs de la nécessité de l'emploi d'un levain pur et toujours tel dans l'application de mon procédé. Plusieurs moyens peuvent être mis en pratique pour la production et l'usage d'un levain pur; je serais entraîné trop loin si je voulais m'arrêter à ceux que j'ai adoptés; qu'il me suffise de dire qu'on y parvient surtout en profitant de la différence d'action de l'oxygène de l'air sur la levûre et sur les ferments de maladie, et que, quand on a obtenu une petite quantité de levain pur, il est possible de le conserver tel et de le multiplier à l'aide des dispositions d'appareils dont j'ai donné, tout à l'heure, la description. On placerait, à la rigueur, dans un de ces appareils remplis de moût pur, quelques cellules de levûre, sans mélange d'organismes étrangers, que celles-ci fourniraient de grandes quantités de levain toujours pur. La levûre, n'ayant pas à craindre d'être gênée par les ferments de maladie, pourra s'accommoder de quantités limitées d'air, s'en passer même tout à

(1) Cette appréciation est confirmée par ce fait que les bières obtenues par mon procédé avec emploi de l'acide carbonique ont des qualités remarquables; la plus grande lenteur de la fermentation propre à cette disposition de la fabrication contribue sans doute à ce résultat.

fait, quoiqu'au préjudice de sa rapidité d'action, tandis que, dans les procédés ordinaires, la présence de beaucoup d'air est nécessaire.

Je mets donc le moût en levain, mais en levain pur; la fermentation a lieu, et, quoique s'effectuant à l'abri de l'air ou en présence de quantités limitées d'air pur, elle ne donne pas de ferments étrangers, parce que l'espèce levûre de bière seule a été semée, et que ce qui a été avancé au sujet d'une transformation possible de la levûre en bactéries, vibrions, *mycoderma aceti*, moisissures vulgaires, ou *vice versâ*, est erroné. Enfin, quand la bière est faite, on peut la traiter à la manière ordinaire, sans que, cette fois, le contact de l'air offre des inconvénients, parce que la bière achevée ou sur le point de l'être n'offre plus un milieu nutritif favorable à la propagation des germes aériens de ses propres ferments de maladie, du moins à ceux qui sont *anaérobies*, c'est-à-dire qui n'ont pas besoin de l'oxygène de l'air pour vivre et se multiplier. Quant aux autres, qui sont le *mycoderma aceti* et *mycoderma vini*, des précautions simples, et que la pratique, d'ailleurs, a toujours suivies, permettent de les éviter facilement.

En résumé, la bière faite dans les conditions que je viens d'indiquer, logée, selon l'usage, dans des tonneaux goudronnés récemment, ou mise en bouteilles, se conserve indéfiniment, même dans une étuve de 20 et 25° centigrades. Loin d'éprouver avec le temps quelque altération, elle paraît plutôt s'améliorer par un effet de vieillissement naturel, analogue à celui qu'offrent les vins, qui se conservent sans se détériorer (1).

On comprend, dès lors, la possibilité de supprimer l'emploi de la glace, ou plus généralement des basses températures, pendant et après la fermentation, puisque le nouveau procédé est applicable, à toute température, aux bières dites allemandes, et que les bières qu'on en obtient sont inaltérables. La température des caves de conserve pourra ne pas être inférieure à 10 ou 12° centigrades, température qu'on peut obtenir, même en été, sans emploi de la glace, dans les climats tempérés, par des caves d'une profondeur qui n'a rien d'exagéré.

Tel est, d'une manière succincte, le procédé de fabrication de la bière que j'ai imaginé, et dont l'étude m'a occupé pendant ces trois dernières années.

FABRICATION ET RAFFINAGE DU SUCRE (2).

Par M. P. LAGRANGE,
Directeur de la raffinerie GRILLON.

I. — MÉMOIRE THÉORIQUE.

Depuis les travaux de MM. Kuhlmann et Rousseau, fondés sur le traitement des jus sucrés par la chaux, et l'élimination de cet alcali par l'acide carbonique, les méthodes d'épuration ont fait peu de progrès dans l'industrie sucrière. Le principe est resté le même; la manière de l'appliquer a seule changé.

Les méthodes dites de double carbonatation, de carbonatation trouble, etc., ne sont qu'une modification du principe primitif; c'est la chaux et l'acide carbonique qui en forment la base, mais à dosages variés et multiples. Toutes ces méthodes n'éliminent qu'une partie des corps mélassigènes et laissent subsister, dans les produits traités, de nombreuses substances étrangères qui échappent à leur action. Ce sont précisément les corps sur lesquels les anciennes

(1) La rigueur des principes que j'avance au sujet des causes des maladies de la bière est telle, que la fabrication peut être améliorée par la mise en usage d'une partie seulement des pratiques que ces principes conseillent. M. Velten, à Marseille, M. Kuhn, à Clermont-Ferrand, ont perfectionné sensiblement leur travail en agissant ainsi, c'est-à-dire en adoptant une partie seulement de mon procédé à une époque où celui-ci n'était pas encore définitif. M. Velten refroidit le moût dans l'air pur; M. Kuhn le refroidit de manière à éviter les germes d'altération provenant des bacs, de la cuve-guilloire et ceux que les levains ramassent partout dans la brasserie, entre le moment où on les recueille et celui où on les utilise.

(2) Ce mémoire, que nous publions sur le désir de l'auteur, a déjà reçu une première publicité dans une feuille spéciale, le *Journal des fabricants de sucre*. Dr Q.

méthodes n'ont aucun pouvoir que je me suis proposé d'éliminer, dans le but d'augmenter le rendement, jusqu'à présent si faible en sucre, des plantes saccharifères.

Dans l'état actuel de la science, il est un fait acquis et reconnu par presque tous les chimistes qui se sont spécialement occupés de cette question : c'est l'influence fâcheuse qu'exercent sur la cristallisation du sucre les sels et les matières organiques. Il y a même des savants qui regardent les matières organiques comme plus mélassigènes que les sels minéraux.

Quelles que soient les divergences d'opinion, il est certain que, dans les mélasses, le sucre, qu'on ne peut extraire, est presque toujours en présence au moins de 10 pour 100 de sels et d'une très-forte proportion de matières organiques, et que l'action nuisible de ces corps sur l'immobilisation du sucre est évidente.

Le nouveau procédé d'épuration chimique dont j'ai l'honneur de faire part à l'Académie repose sur l'élimination de certains composés minéraux et organiques, si nuisibles à la cristallisation du sucre, sous la double action de la baryte et du phosphate basique d'ammoniaque, composés qui échappent au traitement calco-carbonique, le seul employé jusqu'à présent.

Ce traitement calco-carbonique est loin d'être parfait ; non-seulement il laisse dans les jus et sirops une grande quantité de matières étrangères, nuisibles à la cristallisation du sucre, mais encore il donne à certains acides organiques un élément minéral, la chaux, que l'acide carbonique ne peut décomposer.

Indépendamment des sels organiques de chaux, indécomposables par l'acide carbonique, il y a, dans les jus sucrés, des sulfates de soude et de potasse, des acides végétaux, combinés également à la potasse et à la soude.

Ces corps, qui exercent une si fâcheuse influence sur le rendement et la marche facile du travail, en augmentant le poids des mélasses, je suis parvenu à en éliminer une forte proportion, à l'aide des deux réactifs, la baryte et le phosphate basique d'ammoniaque.

Les sels organiques de chaux qui résistent à l'acide carbonique sont totalement décomposés par le phosphate basique d'ammoniaque. Il se forme, en effet, du phosphate de chaux insoluble, et il se produit des sels ammoniacaux.

Parmi ces sels organiques de chaux, il y en a d'une nature particulière, qui sont également précipités par la baryte. La baryte, dans ce cas, agit par action de présence, sans former de combinaison. Ce sel organique de chaux, précipité d'une pièce par la baryte, on le retrouve dans les tourteaux, sous forme de carbonate de chaux insoluble. L'expérience m'a montré que l'addition de la baryte enlève toujours un tiers de la chaux contenue dans le sirop.

On peut donc d'abord utiliser cette action coagulante, particulière de la baryte, avant de faire agir, sur les sels organiques de chaux, le phosphate d'ammoniaque.

J'utilise également l'action de la baryte pour décomposer les sulfates alcalins et alcalino-terreux. Il se forme du sulfate de baryte, et les alcalis sont mis en liberté.

Cette action de la baryte s'applique également à l'élimination des acides végétaux qui, eux aussi, sont combinés à la potasse et à la soude. Le traitement calco-carbonique n'ayant pu les éliminer, cette base n'agit plus alors sur ces sels par action de présence et par coagulation, mais de la manière que voici : elle s'y combine directement pour former un sel organique de baryte, insoluble dans un milieu alcalin et soluble dans un milieu acide, en laissant en liberté les alcalis soude et potasse. Ces alcalis décomposent complétement les sels ammoniacaux ; l'ammoniaque se volatilise.

C'est surtout dans les jus de la canne que l'action de la baryte se manifeste avec énergie. Ces produits contiennent peu de sels minéraux et une proportion si petite de sulfates qu'il est inutile de se préoccuper de leur élimination. Mais en revanche, la quantité d'acides végétaux qu'on y rencontre est assez considérable. Ces acides sont ou libres, ou combinés aux alcalis potasse et soude. La baryte possède une affinité toute spéciale et très-remarquable pour ses acides végétaux et forme avec eux des sels insolubles, qui se précipitent sous forme de laque, en entraînant des matières colorantes. Ces sels sont insolubles dans un milieu alcalin, mais ils se dissolvent avec facilité dans un milieu acide ; or, les alcalis, mis en liberté, favorisent admirablement cette insolubilité.

L'étude de cette réaction remarquable m'a permis de résoudre un problème industriel des

plus importants : celui de pouvoir, sans chaux et sans sels de chaux, maintenir les jus et sirops de canne alcalins, dans toute la série des opérations industrielles, et éviter la formation du glucose aux dépens du sucre cristallisable.

En effet, on se trouve, dans le traitement du vesou, en présence de deux écueils également funestes : celui de défléquer avec trop peu ou pas assez de chaux ; dans le premier cas, quand on défèque légèrement, de façon à ne laisser que peu de chaux dans les sirops, ils ne tardent pas à devenir acides, et alors la transformation du sucre cristallisable en glucose fait de rapides progrès ; c'est le travail suivi dans toutes les colonies ; aussi le sucre qui arrive en Europe est-il chargé de glucose. Dans le second cas, si on défèque de façon à rendre alcalins les jus, par un excès de chaux, c'est alors que les acides végétaux, dont la capacité de saturation pour cet alcali est très-grande, s'en emparent pour former des sels de chaux, qui nuisent énormément aux cuites, aux cristallisations et aux turbinages.

Mais si, après avoir défléqué légèrement à la chaux, de façon à obtenir des sirops alcalins, on fait agir concurremment la baryte et le phosphate d'ammoniaque, cette base vient décomposer immédiatement les acides végétaux, combinés à la soude et à la potasse, pour former d'une part un sel organique de baryte insoluble et mettre en liberté ces alcalis, tandis que les sels de chaux sont également décomposés par le phosphate d'ammoniaque, d'où il résulte du phosphate de chaux insoluble et un dégagement d'ammoniaque.

Quelques chimistes, entre autres Kuhlmann, ont proposé le phosphate d'ammoniaque pour éliminer les sels organiques de chaux indécomposables par l'acide carbonique (1). Ces chimistes n'ayant employé que le phosphate d'ammoniaque seul, n'ont jamais obtenu de bons résultats. La chaux était parfaitement éliminée des jus et sirops ; mais après ébullition, ces derniers étaient toujours acides. Tous les essais tentés avec ce sel ont échoué, de l'aveu même des opérateurs.

Si j'ai pensé au phosphate basique d'ammoniaque, c'est parce que j'ai reconnu la pierre d'achoppement de mes prédécesseurs, et j'ai pu l'éviter dans l'emploi de ce composé associé à la baryte. L'alcalinité, qu'il est impossible d'obtenir avec le phosphate seul, n'est pas le seul danger que présente l'emploi de ce corps. Il faut encore que le phosphate d'ammoniaque soit exempt complétement de sulfate d'ammoniaque, ou qu'on ne le forme pas dans la réaction du phosphate d'ammoniaque sur certains sels de chaux, tels que le sulfate de chaux. Il existe en effet, presque toujours, dans les sucres bruts, et par conséquent dans les sirops, du sulfate de chaux. Ce sel, dont la proportion est plus ou moins grande, suivant les soins apportés à la fabrication, est aussi décomposé par le phosphate d'ammoniaque ; il se forme du phosphate de chaux insoluble et du sulfate d'ammoniaque soluble dans les sirops. Ce sulfate d'ammoniaque non-seulement constitue par lui-même une impureté et exerce sur les rendements et la cristallisation la même action que les autres sels, mais encore il possède les propriétés les plus dangereuses. A l'ébullition, le sulfate d'ammoniaque se change en sulfate acide et transforme le sucre cristallisable en glucose, en introduisant la fermentation dans les sirops. L'intervention du sucre n'est pas la seule grave avarie qu'apporte le sulfate d'ammoniaque dans le traitement des sirops. En formant du glucose, ce sel rend les produits gommeux et gras, et il arrive que les cuites ne peuvent se travailler à la turbine, le sirop ne pouvant se séparer du grain. De même dans le raffinage des sucres, sous l'influence de ce sel, il est impossible de faire purger les pains, le sirop vert restant dans la masse cristalline. Ce grave inconvénient disparaît avec l'emploi de la baryte ; cette base décompose le sulfate de chaux, en formant du sulfate de baryte insoluble ; et la chaux, mise en liberté, peut alors être précipitée par le phosphate d'ammoniaque.

Cette action si nuisible du sulfate d'ammoniaque sur le sucre démontre suffisamment quelle importance il y a à n'employer que du phosphate d'ammoniaque chimiquement pur et exempt complétement de toute trace de sulfate d'ammoniaque. En effet, dans la préparation de l'acide phosphorique, destiné à produire le phosphate d'ammoniaque, on fait agir l'acide sulfurique sur les phosphates minéraux. Malgré les meilleurs dosages, il reste toujours de l'acide sulfurique dans l'acide phosphorique ; si l'on n'a pas le soin de séparer l'acide sul-

(1) Walkhoff, t. Ier, p. 250.

furique, on aura infailliblement du sulfate d'ammoniaque dans le phosphate d'ammoniaque.

Si ceux qui ont tenté de travailler avec du phosphate d'ammoniaque isolément n'ont pas observé rigoureusement cette impérieuse nécessité, il était impossible que les sirops sur lesquels ils opéraient ne devinssent pas acides, et par conséquent qu'ils ne formassent pas du glucose. La chaux était parfaitement éliminée des jus et sirops; mais après ébullition, ces derniers étaient toujours acides. Tous les essais tentés avec ce sel ont échoué, de l'aveu même des opérateurs.

Si j'ai pensé au phosphate basique d'ammoniaque, c'est parce que j'ai reconnu la pierre d'achoppement de mes prédécesseurs, et j'ai pu l'éviter dans l'emploi de ce composé associé à la baryte. L'alcalinité, qu'il est impossible d'obtenir avec le phosphate seul, n'est pas le seul danger que présente l'emploi de ce corps. Il faut encore que le phosphate d'ammoniaque soit exempt complétement de sulfate d'ammoniaque, ou qu'on ne le forme pas dans la réaction du phosphate d'ammoniaque sur certains sels de chaux, tels que le sulfate de chaux. Il existe en effet, presque toujours, dans les sucres bruts, et par conséquent dans les sirops, du sulfate de chaux. Ce sel, dont la proportion est plus ou moins grande, suivant les soins apportés à la fabrication, est aussi décomposé par le phosphate d'ammoniaque; il se forme du phosphate de chaux insoluble et du sulfate d'ammoniaque soluble dans les sirops. Ce sulfate d'ammoniaque non-seulement constitue par lui-même une impureté et exerce sur les rendements et la cristallisation la même action que les autres sels, mais encore il possède les propriétés les plus dangereuses. A l'ébullition, le sulfate d'ammoniaque se change en sulfate acide et transforme le sucre cristallisable en glucose, en introduisant la fermentation dans les sirops. L'intervention du sucre n'est pas la seule grave avarie qu'apporte le sulfate d'ammoniaque dans le traitement des sirops. En formant du glucose, ce sel rend les produits gommeux et gras, et il arrive que les cuites ne peuvent se travailler à la turbine, le sirop ne pouvant se séparer du grain. De même dans le raffinage des sucres, sous l'influence de ce sel, il est impossible de faire purger les pains, le sirop vert restant dans la masse cristalline. Ce grave inconvénient disparaît avec l'emploi de la baryte; cette base décompose le sulfate de chaux, en formant du sulfate de baryte insoluble; et la chaux, mise en liberté, peut alors être précipitée par le phosphate d'ammoniaque.

Cette action si nuisible du sulfate d'ammoniaque sur le sucre démontre suffisamment quelle importance il y a à n'employer que du phosphate d'ammoniaque chimiquement pur et exempt complétement de toute trace de sulfate d'ammoniaque. En effet, dans la préparation de l'acide phosphorique, destiné à produire le phosphate d'ammoniaque, on fait agir l'acide sulfurique sur les phosphates minéraux. Malgré les meilleurs dosages, il reste toujours de l'acide sulfurique dans l'acide phosphorique; si l'on n'a pas le soin de séparer l'acide sulfurique, on aura infailliblement du sulfate d'ammoniaque dans le phosphate d'ammoniaque.

Si ceux qui ont tenté de travailler avec du phosphate d'ammoniaque isolément n'ont pas observé rigoureusement cette impérieuse nécessité, il était impossible que les sirops sur lesquels ils opéraient ne devinssent pas acides, et par conséquent qu'ils ne formassent pas du glucose. Le phosphate d'ammoniaque, quoique chimiquement pur et exempt de sulfate d'ammoniaque, ne saurait donc, comme je l'ai dit plus haut, sans le concours de la baryte, maintenir alcalins les sirops exempts de chaux et de sels de chaux. On n'obtient, en effet, par la double décomposition des sels organiques de chaux, par le phosphate basique d'ammoniaque, que des sirops neutres. Dans les différentes phases des opérations industrielles, un sirop neutre ne tarde pas à devenir acide sous l'influence de la chaleur et des ferments qui s'y développent. C'est alors que la potasse et la soude, séparées par la baryte de l'acide sulfurique et des acides végétaux avec lesquels ces alcalis se trouvaient combinés, viennent jouer un rôle important. Ces alcalis, comme nous l'avons dit, loin de nuire aux produits sucrés, peuvent, dans de certaines limites, activer la cristallisation du sucre, en faciliter le turbinage, le rendre sec et nerveux et le protéger merveilleusement contre toute espèce d'altération. Dans ce milieu essentiellement alcalin, les ferments ne pouvant se développer, le sucre se trouve à l'abri de leur terrible action. Cette alcalinité des sirops se maintient avec la plus grande facilité, dans les cuites et cristallisations successives, jusqu'aux mélasses, dernier

terme de leur épuisement, sans qu'on ait eu besoin, comme dans l'ancien travail, d'additionner chaque jet d'un lait de chaux.

De plus, la potasse et la soude, séparées de leur combinaison minérale ou organique, sont bien plus absorbables sous cet état par le noir animal. J'ai observé que, dans ces conditions, l'élimination de ces alcalis par le noir était d'un tiers plus considérable que quand ils sont combinés à des acides minéraux ou à des acides végétaux.

Tous les sucres bruts indigènes que la raffinerie reçoit des fabriques renferment, à peu d'exceptions près, des sulfates alcalins dont la proportion varie avec l'état du sol, la nature des engrais et les soins plus ou moins attentifs apportés à la fabrication.

On en trouve de si petites traces dans le sucre de canne, qu'on ne doit pas se préoccuper de leur élimination.

La proportion de l'acide sulfurique dans les sucres de betteraves peut varier entre 0.10 et 0.50 pour 100.

Cette proportion des sulfates dans les sucres ne semble pas correspondre avec la petite quantité qu'on trouve de ces sels dans les cendres provenant de l'incinération de la betterave.

M. Péligot a constaté que, pour 100 de ces cendres, il n'y avait que 1 ou 2 de sulfates.

Nous nous sommes demandé dans quelle circonstance l'acide sulfurique pouvait bien prendre naissance. Était-ce pendant la végétation, sous l'influence de certains engrais chimiques, ou bien dans les diverses phases du travail industriel?

Les recherches que nous avons entreprises à ce sujet nous ont démontré que la teneur normale en acide sulfurique ne changeait pas sensiblement, même dans la betterave cultivée avec certains engrais chimiques renfermant des sulfates solubles.

La proportion de ces sels se maintient, c'est-à-dire n'augmente pas, dans les jus sucrés jusqu'à la saturation.

Après la saturation, les jus étant soumis à l'analyse, nous avons constaté que la proportion d'acide sulfurique était de beaucoup plus forte qu'avant cette opération.

Ayant fait l'analyse des gaz employés à la saturation, nous avons trouvé presque toujours une assez forte quantité d'acide sulfureux, ce qui nous a fait penser que là se trouvait une des grandes sources de l'acide sulfurique.

En effet, l'acide carbonique se prépare industriellement, et particulièrement dans toutes les fabriques de sucre, en portant à une haute température, dans des fours, des couches successives de carbonate de chaux et de coke.

Or, dans le coke, même lessivé et préparé avec soin, il reste toujours des sulfures qui dégagent, sous l'influence de la chaleur, de l'acide sulfureux se mélangeant avec l'acide carbonique, et donnent naissance à des sulfites qui, dans le cours des opérations industrielles, se transforment en sulfates.

Telle est, à peu d'exceptions près, l'origine des sulfates que l'on rencontre dans presque tous les sucres bruts.

La betterave a, pendant son alimentation, si peu d'affinité pour l'acide sulfurique, qu'il m'a été impossible d'en constater des traces, même dans des betteraves fumées avec du sulfate d'ammoniaque. Est-ce là, peut-être, un fait particulier?

Dans le Nord, on a aujourd'hui une grande tendance à employer les engrais chimiques et à faire de la culture intensive. Avec le nitrate de soude, on n'hésite pas à se servir du sulfate d'ammoniaque.

J'ai examiné avec le plus grand soin des betteraves provenant de ce genre de culture. L'analyse m'a fait constater deux fois plus d'azote dans de telles betteraves que dans celles qui étaient fumées avec les engrais ordinaires; mais je n'y ai rencontré que bien rarement de l'acide sulfurique. Ce fait intéressant et extraordinaire démontre, une fois de plus, que le sulfate d'ammoniaque ne doit pas être rejeté, et surtout considéré comme un ennemi dangereux pour la culture de la betterave et son rendement en sucre.

La plante, fumée avec le sulfate d'ammoniaque, s'assimile donc l'azote de l'ammoniaque, et les alcalis de la terre végétale saturent et neutralisent l'acide sulfurique, au fur et à mesure de sa mise en liberté, par le travail de la nutrition de la plante, qui agit alors comme un véritable et admirable réactif.

Si l'acide sulfurique vient, la plupart du temps, augmenter accidentellement la proportion des sels dans les sucres, il n'en est pas de même des acides végétaux. Ces acides végétaux, tout en ayant des origines et des natures différentes, viennent de la betterave, soit qu'ils aient subi des modifications sous l'influence des ferments et des principes divers renfermés dans cette plante.

Si les acides végétaux, unis à la potasse et à la soude, se modifient sous des influences diverses, les alcalis restent fixes, depuis la maturité de la betterave jusqu'à sa décomposition. La plupart de ces acides ne sont que des modifications de la pectose sous l'influence de la pectase. La baryte, comme nous l'avons dit plus haut, agit sur ces sels en les décomposant.

Après le râpage, quand les jus de betterave, séparés de la pulpe, sont traités par la chaux, une partie de ces acides végétaux se combine avec cette base; les uns sont éliminés, sous forme de composés organiques insolubles; d'autres, après ce traitement, restent dans les jus, sous forme de composés organiques de chaux solubles, et ces combinaisons sont d'autant plus stables, que ces acides végétaux ont une étonnante capacité de saturation.

L'acide carbonique est sans action sur ces sels organiques de chaux solubles; le phosphate basique d'ammoniaque, associé à la baryte, est le seul remède efficace et rationnel qu'on puisse employer pour combattre tous les troubles que ces composés apportent dans l'équilibre d'une bonne fabrication.

En faisant agir le phosphate d'ammoniaque sur les sels de chaux, il se passe, comme nous l'avons dit plus haut, deux phénomènes bien distincts :

D'un côté, la chaux est précipitée par l'acide phosphorique, et ce phosphate de chaux insoluble, séparé par filtration des jus et sirops, est, après lavage, envoyé aux filtres-presses ; il sort de ces appareils à l'état de tourteau renfermant tout l'acide phosphorique employé.

Ce phosphate de chaux peut donc être traité de nouveau, soit pour en extraire l'acide phosphorique, soit pour le rendre assimilable et l'envoyer de là à l'agriculture, sous forme de superphosphate. C'est du reste actuellement l'emploi auquel on le destine.

D'un autre côté, l'ammoniaque, séparée de l'acide phosphorique par la double décomposition du sel de chaux, se dégage à l'ébullition sous l'influence des alcalis mis en liberté.

Si cette ébullition se fait en vase clos, on pourra donc, en condensant les vapeurs ammoniacales dans une dissolution d'acide phosphorique, fixer et recueillir une grande partie de l'ammoniaque employée dans la réaction.

C'est ainsi que ces deux corps, après avoir servi merveilleusement à l'épuration des produits sucrés, l'un en éliminant la base, l'autre en désorganisant l'acide, peuvent être recueillis, ou pour servir de nouveau à l'épuration des jus et sirops de la betterave et de la canne, ou pour aller porter à ces plantes leurs propriétés fertilisantes.

Telle est la série des réactions et des développements théoriques qui ressortent de l'application simultanée de l'hydrate de baryte et du phosphate basique d'ammoniaque aux produits de la canne et de la betterave.

II. — Application industrielle de la baryte et du phosphate basique d'ammoniaque aux produits de la sucrerie et de la raffinerie.

Après avoir exposé, au point de vue théorique, les réactions auxquelles l'application de la baryte et du phosphate d'ammoniaque donne naissance dans le traitement des produits des plantes saccharifères, il ne sera peut-être pas sans intérêt de tracer le rapide tableau des opérations pratiques de cette nouvelle méthode en sucrerie et en raffinerie, des avantages industriels et économiques qu'elle procure, et de donner un aperçu exact de la fabrication industrielle de la baryte et du phosphate basique d'ammoniaque.

En sucrerie, où déjà plusieurs établissements importants marchent avec succès, on applique ordinairement la baryte et le phosphate d'ammoniaque aux sirops de la betterave, et, dans les fabriques de sucre de canne, ces réactifs sont employés sur le vesou.

Après les premières opérations de râpage et de pressage, après la défécation et la saturation, les jus, décantés et filtrés sur le noir, sont envoyés aux appareils à triple effet pour y être concentrés jusqu'à 20° Baumé.

C'est à cette phase du travail que se fait l'épuration. Les sirops à 20° Baumé étant amenés

dans une chaudière à serpentins ou à double fond, en cuivre ou en tôle, sont chauffés jusque vers 80 à 90° centigrades, puis additionnés d'une solution de baryte, ou d'un lait de sucrate de baryte dont la proportion varie avec la quantité de matières précipitables qui s'y trouve. La moyenne des dosages est de 2 à 3 kilogrammes par 10 hectolitres de sirop à 20° Baumé.

Pour déterminer la quantité maximum et par équivalent de baryte nécessaire dans cette réaction, il est important de rechercher dans quelle proportion se trouvent l'acide sulfurique et les acides organiques.

Voici les méthodes analytiques dont nous faisons usage :

Pour déterminer l'acide sulfurique des sulfates, nous employons la méthode volumétrique de MM. Boutron et Boudet, qui est d'une exécution bien plus rapide que celle qui se fait par poids. Elle repose sur le principe suivant :

Si dans une dissolution calcaire pure on ajoute une quantité donnée de baryte, on augmente d'autant le titre hydrotimétrique de la liqueur (les savons à base de baryte étant également insolubles).

Mais si cette dissolution contient des sulfates, une certaine quantité de baryte sera précipitée, le titre sera diminué d'autant.

La différence entre le titre total qu'on aurait eu si la dissolution eût été exempte de sulfates et le titre trouvé indique la baryte précipitée, d'où la quantité d'acide sulfurique contenue dans les liqueurs à analyser.

Pour analyser les acides organiques précipitables par la baryte, nous avons recours à deux méthodes qui donnent des résultats très-exacts.

La première consiste à traiter le sirop par une dissolution titrée de nitrate de baryte mise en excès, et après neutralisation à déterminer l'affaiblissement du titre de la liqueur. Connaissant la quantité d'acide sulfurique existant, il sera donc facile de déterminer le poids d'acides végétaux que la baryte aura saturé.

La seconde méthode, qui est plus longue, comme toutes les analyses par pesées, mais dont les résultats ne sont pas moins exacts, consiste à précipiter par un excès de baryte très-pure l'acide sulfurique et les acides végétaux d'un sirop soumis à l'essai.

Le précipité, formé de sulfate de baryte, de sel organique de baryte, est recueilli sur un filtre taré; on le lave jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus ni sucre ni baryte. On le sèche à 100° centigrades à l'étuve et on le pèse. On incinère ensuite le précipité et le filtre, et on reprend le produit par l'acide hydrochlorique étendu d'eau. Le carbonate de baryte formé pendant l'incinération seul se dissout dans l'acide, et on recueille sur un filtre le sulfate de baryte, on le lave, on le calcine et on le pèse.

Les eaux de lavage acides sont réunies, et la baryte qu'elles tiennent en dissolution, et qui est la baryte combinée aux acides végétaux, est précipitée de nouveau par l'acide sulfurique, précipité dont on détermine également le poids.

On a donc ainsi la quantité d'acide sulfurique et d'acides végétaux renfermée dans la liqueur, ainsi que la proportion équivalente de baryte saturée par ces acides.

Cependant, en pratique, dans le dosage de la baryte, pour ne pas s'exposer à en mettre un excès, il faut faire en sorte de conserver dans les sirops à peu près 1 centième de matières précipitables par cette base, que le noir peut absorber facilement. Au delà de cette quantité, il y aurait peu de chance pour que ces impuretés soient totalement éliminées, surtout avec la petite proportion de noir employée ordinairement dans les fabriques.

La baryte étant mélangée aux sirops, on agite vivement le liquide; aussitôt l'acide sulfurique et les acides végétaux combinés aux alcalis se précipitent sous forme de sels barytiques insolubles dans le sirop alcalin; puis on ajoute le phosphate basique d'ammoniaque, pour décomposer, en formant du phosphate de chaux, tous les sels calcaires qui ont échappé à l'action du gaz acide carbonique,

La quantité de phosphate basique d'ammoniaque employée dans cette réaction est proportionnelle aux sels de chaux que renferment les produits à épurer. Une analyse hydrotimétrique en détermine rapidement le poids.

On ajoute en moyenne 1 kilogramme de phosphate cristallisé par 10 hectolitres de sirop à 20° Baumé. Pour ne pas mettre d'excès et pour utiliser les propriétés absorbantes du noir, on

laisse ordinairement de 5 à 10 centièmes de chaux dans le sirop. Du reste, cette quantité est subordonnée à l'action plus ou moins absorbante et à la qualité du noir. On ne peut donc ici rien préciser, mais indiquer seulement la marche à suivre pour appliquer avec succès le procédé (1).

Le précipité issu de ces réactions est un mélange de sulfate de baryte, de carbonate de baryte, de carbonate de chaux et de phosphate de chaux, avec une assez forte proportion de matières organiques, et constitue un engrais très-assimilable. Il est retenu par les poches d'un filtre Taylor, et le sirop limpide et épuré qui en sort rentre alors dans le travail ordinaire, pour subir la cuite en grains ou à air libre.

Après les filtrations, on retire le précipité des poches des Taylor, on le délaye dans les chaudières à écumes de défécation et de saturation avec lesquelles il est mélangé, puis envoyé aux filtres-presses.

Aux colonies, avec les produits de la canne, voici comme on procède :

Le vesou, au sortir des moulins broyeurs, est immédiatement traité, soit par l'ammoniaque, soit par la baryte, soit par un lait de chaux, de façon à saturer les principes acides qu'il renferme et à obtenir une réaction alcaline au papier de tournesol. On procède ensuite à la défécation, en ajoutant une quantité de chaux suffisante pour avoir, après décantation, des jus légèrement alcalins. On ne doit donc pas craindre les graves conséquences de l'emploi de la chaux en excès, qui forme, dans les jus de la canne, ces combinaisons calcaires si stables et si nuisibles que nous avons étudiées et dont nous avons parlé plus haut, puisqu'on a en main le phosphate d'ammoniaque pour remède, à la condition toutefois que l'action de ce sel sera combinée avec celle de la baryte.

Dans les fabriques où les procédés de carbonatation sont installés, on enlève avec le gaz carbonique la chaux de dissolution, puis on ajoute le phosphate d'ammoniaque pour enlever soit la chaux de dissolution, soit la chaux saline, c'est-à-dire celle qui se combine aux acides végétaux. Puis, pour maintenir l'alcalinité si indispensable et qui disparaît promptement avec la séparation de la chaux et l'évaporation des sels ammoniacaux, on ajoute une solution de baryte ou un lait de sucrate de baryte dont on a préalablement déterminé le titre.

On porte à l'ébullition; comme dans les produits de la canne, il n'y a pas trace d'acide sulfurique; les acides végétaux, combinés à la potasse et à la soude, se précipitent sous forme de laque, en entraînant des matières colorantes, et restent insolubles dans le milieu alcalin qui se forme aussitôt, alcalinité qui se maintient avec la plus grande facilité dans toutes les phases du travail. Ces précipités sont également reçus sur des filtres Taylor, filtres qui paraissent être les plus favorables à leur séparation.

Avec cette méthode, on obtient des sucres d'une grande blancheur, qui ne contiennent que des traces de glucose qui paraît être le glucose préexistant dans la canne, sucres qui peuvent supporter la traversée pour venir sur les marchés européens sans altération.

Les avantages qui résultent de ce mode de traitement, en sucrerie, sont : 1° de régulariser et d'équilibrer jusqu'à la fin de la fabrication, même avec des betteraves altérées, les rendements de cuite en grain ou de cuite à air libre; 2° d'augmenter le titrage des second et troisième jets.

Ainsi, une fabrique qui, au commencement de la campagne, avec des betteraves fraîches et les procédés ordinaires, a 75 kilogrammes de grain par hectolitre de masse cuite, ne tarde pas, avec le temps, à voir ses rendements baisser jusqu'à 65 kilogrammes, sous l'influence des matières étrangères qui se forment pendant l'altération des betteraves en silos et qui s'opposent, dans une certaine mesure, à l'extraction du sucre.

Le traitement barytique et au phosphate d'ammoniaque, en les éliminant, donne des sirops suffisamment épurés, et les rendements du commencement de la fabrication se maintiennent avec la plus grande facilité.

Les sucres de second et troisième jet étant débarrassés d'une partie des sels minéraux, de

(1) En fractionnant l'addition du phosphate basiques d'ammoniaque, c'est-à-dire en précipitant une partie de la chaux avant l'évaporation, on active cette évaporation et on évite les incrustations sur les serpentins des appareils à double ou à triple effet.

la totalité des sels de chaux, et de nombreuses matières organiques, cristallisent avec plus de facilité et de vigueur, et donnent des titrages de 4 à 5 pour 100 de plus que par l'ancienne méthode.

Dans les transactions commerciales, on accorde au sucre une valeur de 1 fr.50 par degré; or, un sucre ayant 5 degrés de plus représente donc une valeur de $5 \times 1.50 = 7$ fr.50 par 100 kilogrammes.

Indépendamment des grands avantages du maintien des rendements en premier et de l'élévation du titrage, l'élimination des sels de chaux permet, non pas de supprimer, mais de diminuer d'une notable proportion l'emploi si coûteux du noir animal.

Ainsi de nombreuses expériences, faites sur les produits industriels, nous ont démontré que le noir est au phosphate basique d'ammoniaque, au point de vue de l'absorption des sels calcaires, comme 1 est à 7.

Un autre avantage qui résulte de l'emploi de notre procédé d'épuration, c'est d'avoir résolu le problème de la cuite alcaline sans chaux et sans sels de chaux.

En effet, la potasse et la soude, mises en liberté par la précipitation des acides minéraux et végétaux auxquels elles étaient combinées, sous l'influence de la baryte, entretiennent jusqu'aux mélasses une alcalinité soutenue.

On ne doit donc plus craindre les cuites lourdes et immobiles, le grain mal formé dans l'appareil à cuire et se détachant difficilement du sirop à la turbine, difficultés occasionnées par la présence de la chaux et des sels calcaires, qui sont, dans l'état actuel des choses, indispensables au maintien de l'alcalinité des produits et qui causent de si grandes pertes aux fabricants.

L'élimination de la chaux et des sels de chaux vient d'une façon très-heureuse faciliter l'application d'un procédé dont tout le monde connaît les sérieux effets et le principe : je veux parler de l'osmose de M. Dubrunfaut.

Personne n'ignore comment cet illustre et infatigable champion de la science appliquée à notre grande industrie sucrière sut transformer la membrane dialysatrice de Dutrochet en un ingénieux appareil continu d'osmose.

Quiconque a étudié et pratiqué l'osmose doit savoir aussi combien, dans l'épuration des mélasses par ce procédé, la chaux et les sels de chaux sont peu diffusibles, et quelles sont les incrustations que ces corps forment sur les papiers parcheminés.

Ces incrustations sont telles, qu'elles diminuent et arrêtent les bons effets de l'osmose, et nécessitent de fréquents démontages.

J'ai eu l'occasion de voir osmoser des mélasses issues du travail à la baryte et au phosphate d'ammoniaque; ces mélasses, ne contenant ni chaux ni sels de chaux, se travaillaient avec beaucoup plus de succès, et l'alcalinité, indispensable aussi pour ce genre de travail, développée par la mise en liberté des alcalis, potasse et soude, sous l'influence de la baryte, donne une intensité nouvelle et bien plus grande aux forces osmotiques.

En raffinerie, ce nouveau procédé fonctionne avec la plus grande régularité.

Plusieurs établissements en France et à l'étranger l'ont installé, et les avantages qui en résultent ne sont pas moins grands qu'en sucrerie.

C'est aux chaudières à fondre les sucres bruts que s'applique cette nouvelle méthode.

Le précipité chimique produit par la baryte et le phosphate d'ammoniaque clarifie admirablement les sirops, tout en les épurant. Cette propriété nous a permis de supprimer la clarification au noir fin et au sang.

L'emploi du sang dans les sirops, c'est-à-dire dans des produits extrêmement sensibles aux altérations, a toujours été regardé comme une opération désastreuse.

En effet, les principes fermentescibles qu'il renferme et qui agissent d'une façon si énergique sur le sucre ont attiré assez souvent l'attention des chimistes, et ces principes sont assez connus pour qu'il soit inutile d'en parler plus longtemps.

Donc, parmi les nombreux avantages que l'emploi de la baryte et du phosphate d'ammoniaque apporte à la raffinerie, je signale, en première ligne, la suppression du sang.

Les germes de fermentation qui existent dans les sucres bruts et qui trouvent un développement naturel avec l'emploi du sang sont énergiquement combattus et détruits par les

alcalis mis en liberté, et l'élimination des matières organiques, par l'addition de la baryte.

Avec la clarification au sang, on n'obtient pas toujours, au sortir des filtres à noir en grains, des sirops franchement alcalins; la plupart du temps, ils sont ou neutres ou acides.

Les sirops vont donc, dans cet état, à l'appareil à cuire, pour y subir la cuite en grains. Le glucose qui s'y développe non-seulement colore les produits, mais donne à la masse une telle viscosité, que le grain se produit dans de mauvaises conditions et que les sirops verts s'en séparent difficilement. C'est là souvent la cause des pains flammés ou des pains jaunissant dans les étuves, ainsi que des pains hygrométriques.

Avec cette nouvelle méthode, nous avons démontré que les sirops se maintenaient parfaitement alcalins et étaient ainsi à l'abri de toutes ces difficultés de travail.

Un des graves inconvénients de la clarification au sang, c'est d'avoir des eaux de dégraissage des grands filtres à noir très-acides. Il s'y développe toujours une véritable fermentation lactique. Les eaux deviennent laiteuses au fur et à mesure de l'abaissement de leur densité, et leur goût, à partir de 5° Baumé, est insupportable.

Comme ces eaux chargées de glucose servent à la fonte, elles vont donc porter au chargement tous les mauvais principes qu'elles contiennent.

Or, l'alcalinité développée dans les filtres à noir, par l'emploi de la baryte et du phosphate d'ammoniaque, est telle, que les eaux jusqu'à 0 degré conservent leur limpidité et sont exemptes de toute espèce d'altération. Leur goût même ressemble à de l'eau légèrement sucrée.

Un autre avantage de cette méthode est de simplifier le travail des écumes. Le précipité à laver étant moins considérable que celui formé par l'emploi du sang et du noir fin, on perd moins de sucre dans les résidus, on a moins d'eau à évaporer, et ces eaux sont toujours alcalines.

De plus, ce précipité, par sa nature, étant moins gras, nous avons pu, pour le presser, remplacer les presses à vis et hydrauliques par le filtre-presse, instrument d'une si grande simplicité.

Nous avons signalé également comme un avantage en sucrerie l'élimination absolue des composés calcaires; en raffinerie, l'avantage n'est pas moins grand.

L'élimination de ces composés, l'alcalinité soutenue et l'exemption de glucose dans les sirops destinés à fabriquer les pains leur enlevant toute trace de viscosité, nous permettent de faire des cuites serrées et d'avoir un plus grand rendement en pains.

Ainsi, dans l'ancien travail, on avait des pains pesant $10^{k}.50$; aujourd'hui, avec ce nouveau traitement et avec les mêmes formes, on obtient des pains allant à $11^{k}.30$ en moyenne. La différence est donc de 800 grammes en plus par pain. Sur une fabrication de 10.000 pains par jour, c'est donc par jour 8.000 kilogrammes de sucre pur qui ne coûtent pas plus de temps, pas plus de main-d'œuvre, pas plus de vapeur, par conséquent pas plus de combustible.

Quant au traitement des résidus qui forment en raffinerie quatre jets, on peut les cuire et les faire cristalliser sans clarification et sans les additionner de chaux pour les empêcher de fermenter.

L'alcalinité ferme et soutenue de ces produits, même dans les mélasses, les met dans des conditions parfaites pour une bonne cristallisation et un facile turbinage.

Les sucres de vergeoises et de citernes qui proviennent de ces turbinages peuvent être directement envoyés au chargement, quand autrefois on était obligé, pour les épurer, de les fondre et de les faire cristalliser préalablement.

Enfin, les avantages qui découlent de la substitution de cette nouvelle méthode à l'ancienne se résument et se traduisent par une augmentation très-sensible du rendement ordinaire.

Tous ces avantages, qui ne sont pas hypothétiques, mais vrais, et que nous avons sans cesse sous les yeux, ont une éloquence qui ne devrait pas échapper aux praticiens. J'aurais atteint mon but si nos industriels français ne se laissaient pas devancer par les industriels étrangers ; j'aurais ainsi la satisfaction non-seulement d'avoir rendu service à notre industrie nationale, mais encore, en lui faisant faire un pas de plus dans la voie du progrès, de la mettre en état de rivaliser avantageusement avec les nations étrangères, déjà si favorisées par le système de leur impôt.

III. — Fabrication industrielle de la baryte.

Après avoir décrit la théorie de cette nouvelle méthode, son application industrielle, et les avantages qui en résultent, nous allons faire la description des procédés manufacturiers à l'aide desquels on fabrique la baryte et le phosphate basique d'ammoniaque.

Jusqu'à présent, les applications de la baryte ont été fort restreintes; c'est pour cela qu'on n'a pas créé de grands établissements pour sa fabrication.

L'application qui paraissait devoir assurer à la baryte un grand développement, c'est celle que fit, à la Villette, M. Dubrunfaut en 1850, en traitant les mélasses des raffineurs de Paris par la baryte, pour en extraire le sucre, sous forme de sucrate de baryte, en se basant sur la belle découverte qu'avait faite de ce composé M. Péligot, en 1839.

L'impôt peu intelligent dont fut frappé ce sucre vint porter un coup mortel à cette nouvelle industrie et empêcha que ce procédé d'extraction ne se généralisât.

Un seul établissement, celui de M. Tilloy, à Courrières, continue l'extraction du sucre des mélasses par la baryte; mais on y fabrique cet alcali exclusivement pour les besoins du travail.

Des industriels de Limoges, M. Lelong, à Grenelle, et d'autres encore firent des efforts infructueux pour fabriquer la baryte sur une grande échelle, dans l'espérance d'appliquer cet alcali soit à la verrerie ou à la cristallerie, ou à la préparation du bi-oxyde de baryum pour la fabrication de l'eau oxygénée, soit pour l'extraction de l'oxygène atmosphérique, par la méthode de Boussingault, ou bien encore, comme l'ont indiqué MM. Marguerite et de Sourdeval, pour la production des cyanures et de l'ammoniaque par la condensation de l'azote de l'air.

Malgré cela, les quantités de baryte employées pour ces usages n'offraient pas jusqu'à présent de débouchés assez grands pour qu'une usine pût avantageusement monter un matériel important et écouler tous ses produits.

Il n'existe qu'une seule usine en France dans laquelle la baryte est fabriquée sur une grande échelle, c'est l'établissement de Comines, monté par MM. Hentsch Lutscher et compagnie, et considérablement agrandi par la société anonyme qui exploite ce nouveau procédé, pour répondre aux besoins incessants de l'industrie sucrière.

Nous allons décrire aussi complétement que possible les différentes réactions chimiques à l'aide desquelles on prépare industriellement l'hydrate de baryte.

Il existe, comme on le sait, deux minerais de baryte très-propres à la fabrication de cet alcali : le carbonate, qui est la withérite des minéralogistes, et le sulfate de baryte, appelé spath pesant.

Le carbonate de baryte se rencontre en France, en Belgique, mais surtout et en grande abondance dans le nord de l'Angleterre; les plus riches échantillons viennent des mines d'Alton-Moor.

Il faut une très-grande chaleur pour décomposer ce minerai, aussi la préparation de la baryte par la calcination seule est-elle pratiquement impossible. Mélangé avec 10 pour 100 de charbon, l'élimination de l'acide carbonique se fait plus facilement, mais pas d'une manière complète. Il faut une température beaucoup trop élevée, à laquelle les fours ne résisteraient pas, pour que le rendement soit complet.

Ces difficultés n'ont pu être surmontées jusqu'à présent, malgré les perfectionnements apportés dans la construction des fours à réduction.

Cette difficulté est telle que dans le traitement des mélasses par la baryte, pour en extraire le sucre et la décomposition du sucrate par l'acide carbonique, on ne peut jamais revivifier d'une manière complète et économique la totalité du carbonate de baryte précipité, quoique ce sel, sous cet état, soit d'une décomposition plus facile que la withérite.

On a donc renoncé à l'emploi du carbonate de baryte pour la fabrication de cette base; on a donné la préférence au sulfate de baryte.

Ce dernier minerai, du reste, est beaucoup moins coûteux que la withérite; de plus, il donne facilement la totalité de la baryte, combinée à l'acide sulfurique. Le sulfate de baryte est donc le vrai minerai qui doit servir de base à la fabrication industrielle de la baryte.

Le spath pesant ne donne pas, comme la withérite, directement de la baryte, après la cal-

cination; il subit, pour cela, différentes transformations chimiques très-intéressantes, dont voici la description.

Le sulfate de baryte arrive à l'usine en blocs, tel qu'il est extrait des mines; on le pulvérise à l'aide d'un puissant broyeur Carr. Avec cet appareil, on peut broyer jusqu'à 6,000 kilogrammes de minerai à l'heure.

Après ce broyage, on fait un mélange intime de sulfate pulvérisé avec du coke ou du charbon de terre, dans la proportion de 20 pour 100.

M. Nicklès a remarqué que certains corps poreux pouvant donner par la chaleur de l'oxyde de carbone, tels que la sciure de bois, mélangés aux minerais, étaient plus favorables à sa réduction et donnaient de meilleurs rendements.

Malgré cette observation, on a donné jusqu'à présent la préférence au coke ou au charbon de terre, dont la production est plus abondante et sur laquelle on peut toujours compter dans une fabrication établie sur une grande échelle.

Le mélange de charbon et de minerai étant fait, on l'introduit ensuite dans des fours à gaz, analogues aux fours Siémens, pour opérer la désoxydation du sulfate et sa transformation en sulfure de baryum.

M. William Siémens, depuis quelques années, a fait faire un pas immense à la métallurgie, en la dotant des fours qui portent son nom et qui ont non-seulement l'avantage de réaliser une grande économie de combustible, mais encore d'obtenir de très-hautes températures. Aussi la verrerie et la fabrication de l'acier s'en sont-elles emparées rapidement. De même les industries chimiques, qui employaient l'ancien four à réverbère, commencent-elles à lui substituer le four à gaz Siémens.

Le principe des fours à gaz les plus favorables à la réduction du sulfate de baryte repose sur celui des fours Siémens, en utilisant la chaleur d'un mélange gazeux formé d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'air qu'on emflamme. Ces fours ont reçu de M. Tessié-Dumotay, l'infatigable inventeur, des modifications très-importantes. L'oxyde de carbone et l'hydrogène sont préparés en faisant passer un courant d'air sur de la houille qu'on brûle dans des gazogènes.

Le four Siémens a la forme d'une vaste cuvette.

La sole est formée de larges pièces réfractaires de 20 centimètres d'épaisseur; il est important de n'employer que des pièces crues, pour qu'il ne se fasse pas de dilatation ni de retrait.

Les régénérateurs sont au nombre de quatre : deux pour l'air, deux pour le gaz; ceux de l'air, plus larges que ceux du gaz, sont disposés sous le four parallèlement à son axe; les gaz pénètrent directement dans le four, l'air y est appelé par le tirage de petites cheminées à l'autre extrémité du four.

Les entrées de gaz et d'air sont ménagées latéralement sur toute la longueur du four; elles sont superposées, celle de l'air se trouvant au-dessous de celle du gaz, de telle sorte que la circulation alternative de la flamme se fait dans la largeur du four, pour obtenir la combustion complète dans le trajet de la flamme.

Ces entrées sont inclinées vers la sole, de façon à projeter la flamme sur la surface du mélange à réduire.

Elles sont disposées de façon à permettre de modifier pendant la marche l'accès de l'air ou du gaz, afin de faire varier la nature chimique de la flamme, soit pour refroidir le four, soit pour le porter à une plus haute température.

On peut changer à volonté la direction des courants gazeux; quand on aura chauffé pendant quelque temps, les gaz, en sortant du four, passent par des orifices dans des régénérateurs en briques réfractaires, dans lesquels ils abandonnent une partie de la chaleur. Si on veut élever la température du mélange gazeux, on peut alors, au moyen de valves, changer la direction du courant; au lieu de les faire pénétrer directement dans le four, on les fait passer d'abord dans les régénérateurs, dans lesquels ils s'échauffent et entrent ensuite, et déjà à une température élevée, dans le four.

Si, au contraire, on veut abaisser la température pour que le mélange soumis à la réduction n'entre pas en fusion, on diminue l'entrée des gaz et on augmente celle de l'air froid.

Du reste, on doit toujours avoir sous la sole une active circulation d'air dont on peut à volonté alterner l'entrée.

On peut, avec ces dispositions, toujours maintenir un four à la même température, ce qui est impossible de réaliser avec les fours à réverbère.

Après chaque cuite, dont la durée est de six heures, pendant lesquelles on brasse sans cesse le mélange, on procède au défournement.

L'opération du défournement de la masse réduite se fait le plus rapidement possible; le produit de la calcination tombe dans des chariots parfaitement clos et à bascule qui conduisent et versent les produits dans les cuves à lessiver, contenant de l'eau, munies de barboteurs et d'agitateurs mécaniques.

Quand les cuves sont chargées, on ouvre les robinets de vapeur et on met les agitateurs en mouvement. On arrête l'opération quand les liqueurs marquent 25° Baumé environ. On laisse les dépôts se former et on procède rapidement à la décantation.

Les liqueurs sont alors reçues dans les cuves à désulfuration, avec les eaux de lavage des résidus, après concentration à 25° Baumé.

Ces liqueurs sulfureuses, colorées en jaune par le bisulfure de baryum, sont, au point de vue chimique, assez complexes. Ce sont des mélanges d'hydrate de baryte à 9 équivalents d'eau (9 H^2O), de protosulfure à 6 équivalents d'eau (6 H^2O), de bisulfure de baryum et de sulfhydrate barytique.

Quel que soit l'état du soufre dans ces liqueurs, il en est facilement éliminé par presque tous les oxydes métalliques.

Pour opérer la désulfuration, Kucrinski indique l'oxyde de cuivre, mais la revivification du sulfure obtenu cause de trop grandes pertes pour avoir recours à son emploi.

La litharge désulfure très-rapidement à froid; mais à cause du prix élevé du plomb, il est certain que cet oxyde doit être également rejeté.

Le bioxyde de manganèse, proposé par Riegel, opère la désulfuration, mais plus lentement que ces derniers oxydes. Nous avons remarqué que, selon qu'on fait agir le bioxyde de manganèse à froid ou à chaud, on obtient des résultats opposés. Le bioxyde mélangé à froid aux sulfures les décompose, et la température s'élève jusqu'à 50° centigrades, par suite de la combinaison chimique. Si on le fait agir à chaud, c'est-à-dire en portant la température de 70° à 100° centigrades, il se fait une oxydation du sulfure, il se dégage de l'oxygène; et, au lieu d'obtenir une solution de baryte et un précipité de sulfure de manganèse, le sulfure barytique se change en sulfate de baryte, et on ne retrouve plus une seule trace de baryte dans les liqueurs.

Le défaut du bioxyde de manganèse, dont le sulfure grille acilement et l'oxyde se revivifie complétement, d'un prix cependant peu élevé, est d'exiger pour la désulfuration un trop grand excès de bioxyde de manganèse et d'agir trop lentement. Les tentatives faites pour employer à chaud ou à froid, par voie sèche ou par voie humide, l'oxyde de fer, ont été jusqu'à présent infructueuses.

De tous les oxydes métalliques proposés l'oxyde de zinc, désigné par A. Muller, est le seul qui semble avoir réalisé les conditions économiques indispensables dans tout travail en grand.

C'est donc à cet oxyde qu'on peut avoir recours pour la désulfuration du sulfure de baryum.

On introduit dans les cuves à désulfurer, munies de serpentins et d'agitateurs mécaniques, l'oxyde de zinc, dans la proportion de 200 kilogrammes par 35 kectolitres d'eaux sulfureuses pesant 25° Baumé.

On porte à l'ébullition en agitant sans cesse le mélange; l'opération est terminée quand une goutte de la liqueur limpide ne noircit plus avec le sous-acétate de plomb.

Comme l'oxyde de zinc est légèrement soluble dans les liqueurs alcalines, la solution barytique en retient quelques traces; mais à cause de l'insolubilité de l'oxyde de zinc dans le sucre, il est préférable, dans la baryte destinée à la sucrerie, de n'avoir que quelques traces de cette base plutôt que d'avoir du sulfure de baryum non décomposé.

La désulfuration étant complète, on obtient du sulfure de zinc insoluble et une liqueur

contenant l'hydrate de baryte. On laisse déposer, puis on envoie rapidement les liqueurs barytiques, qui pèsent environ de 23 à 24° Baumé, directement aux cristallisoires.

Quand les liqueurs refroidies ne pèsent plus que 4 à 5° Baumé, on les soutire pour les reconcentrer à 24, on laisse goutter les cristaux, ou bien encore on les soumet au turbinage; le produit ainsi obtenu est de l'hydrate de baryte à 9 équivalents d'eau, qu'on embarille le plus promptement qu'il est possible.

Le sulfure de zinc pur se revivifie très-facilement et on peut dire très-complétement, soit par le grillage, soit par les transformations chimiques. Celui qui est issu de la désulfuration du sulfure de baryum n'est pas de même. Il est toujours souillé de produits barytiques, malgré les lavages répétés qu'on lui fait subir, et dont on le débarrasse difficilement.

Il y a dans cette revivification toujours des pertes sensibles. On revivifie le sulfure de zinc par deux méthodes: par voie humide et par le grillage.

En 1868, M. Nicklès proposa un procédé de revivification du sulfure de zinc dont voici la description : On attaque ce sulfure par l'acide chlorhydrique, on le transforme ainsi en chlorure de zinc, et il se dégage de l'hydrogène sulfuré que l'on brûle. Ce chlorure de zinc est additionné d'un lait de chaux, dans la proportion strictement nécessaire pour en précipiter le zinc à l'état d'oxyde et afin d'éviter la formation de l'oxychlorure. Au lieu d'un lait de chaux, on peut employer du carbonate de chaux en poudre, ou de la dolomie; dans ce cas, c'est du carbonate de zinc qui est précipité. On en régénère l'oxyde de zinc, en portant le carbonate de zinc au rouge naissant. Tout en produisant de l'oxyde de zinc ou du carbonate de zinc, il se forme des chlorures alcalino-terreux, qu'il est toujours important d'enlever, mais toujours difficile.

Cette méthode n'est pas économique, elle nécessite un emploi assez considérable d'acide chlorhydrique, de plus des appareils spéciaux pour la combustion de l'hydrogène sulfuré.

Ou alors, si ce gaz délétère et infect n'est pas brûlé, il occasionne de très-graves ennuis.

Le meilleur procédé de revivification du sulfure de zinc est le grillage.

Le sulfure de zinc lavé aussi complétement que possible est soumis au grillage, dans des fours analogues à ceux employés au grillage des pyrites : il se dégage de l'acide sulfureux, et l'oxyde de zinc régénéré peut de nouveau rentrer dans la fabrication et servir à la précipitation du soufre du sulfure de baryum.

Telles sont les différentes opérations industrielles qu'on exécute pour la fabrication de l'hydrate de baryte.

Les chimistes et les industriels qui s'occupent de la fabrication de la baryte n'ont pas dit leur dernier mot, et cette fabrication, qui déjà a fait un grand progrès, est susceptible d'en réaliser encore dans un avenir prochain.

Les uns cherchent à vaincre ou à tourner les difficultés de réduction du carbonate de baryte, après avoir obtenu ce corps en décomposant le sulfure de baryum par l'acide carbonique.

Les autres se proposent d'obtenir directement la baryte dans les fours, même après avoir mélangé le sulfate avec certains corps capables de décomposer l'acide sulfurique.

D'autres essayent de mettre en pratique la précipitation du chlorure de baryum par les lessives alcalines de soude. Le chlorure de baryum serait obtenu en attaquant par l'acide chlorhydrique des fours à sulfate de soude le carbonate de baryte ou mieux le sulfure de baryum.

Avec le sulfate de soude, on obtiendrait, par le procédé Leblanc, le carbonate de soude, et la soude, en faisant bouillir le carbonate avec un lait de chaux.

Il se formerait donc, en faisant réagir la soude sur le chlorure de baryum, d'un côté de la baryte qui se précipite sous forme cristalline, et du chlorure de sodium. Ce chlorure de sodium régénéré servirait de nouveau de point de départ à toute cette série de réactions que nous venons d'indiquer.

Nous ne pouvons pas nous permettre de critiquer ces tentatives, quelque hardies qu'elles puissent paraître; nous ne souhaiterons que bonne chance aux industriels assez courageux pour risquer leurs capitaux à l'entreprise d'une telle œuvre.

Nous allons maintenant faire la description du procédé industriel à l'aide duquel se fabrique le phosphate basique d'ammoniaque.

IV. — Fabrication du phosphate basique d'ammoniaque.

La fabrication du phosphate basique d'ammoniaque est moins complexe, et l'installation des appareils nécessaires à sa préparation beaucoup moins coûteuse que pour la production de l'hydrate de baryte.

Jusqu'à présent, ce sel, dont les usages sont peu répandus, n'a jamais été un produit courant ni industriel; on ne le trouve chez les fabricants de produits chimiques que pour les besoins des laboratoires.

On essaya, en sucrerie, l'emploi d'un phosphate d'ammoniaque, mais sans succès, comme nous l'avons démontré; on en fit aussi l'application en agriculture; encore n'a-t-on eu en vue que le phosphate acide d'ammoniaque, renfermant, pour 1 d'acide phosphorique, 1 équivalent d'ammoniaque et 2 d'eau ($PHO^5, HOAzH^5, 2HO$). Du reste, le sulfate d'ammoniaque est la forme la plus répandue sous laquelle on applique les sels ammoniacaux à l'agriculture. Je ne parle pas des autres sels ammoniacaux, tels que le chlorhydrate d'ammoniaque et le sesqui-carbonate, qui sont destinés à d'autres usages.

Nous pouvons donc affirmer que le phosphate basique d'ammoniaque, formé de 1 équivalent d'acide phosphorique contre 2 d'ammoniaque et 1 d'eau ($PHO^5, HO2AzH^5, HO$), n'a été, jusqu'à présent, qu'un produit de laboratoire et non un produit industriel. Il ne fit son entrée dans le domaine de la pratique qu'en 1871, dans la raffinerie Guillon, où je le fis préparer en grand. L'usine d'Asnières s'installa quelque temps après, et, sous l'habile direction de M. Storck, on fut en mesure de pouvoir le fabriquer par tonnes, cristallisé et chimiquement pur.

Le phosphore est un des corps les plus répandus dans le règne minéral, animal et végétal. S'il n'est pas un des éléments indispensables aux êtres organisés, il leur est du moins nécessaire pour constituer, sous forme de phosphate, la plus grande partie de leur charpente osseuse. C'est donc dans le règne animal et minéral qu'il faut aller puiser la matière première pour fabriquer l'acide phosphorique et, avec cet acide, le phosphate basique d'ammoniaque.

Pendant longtemps, ces précieuses matières, que les débris des siècles passés avaient accumulées, restèrent enfouies dans notre sol.

Ce n'est qu'en 1813 que l'attention des chercheurs fut mise en éveil, au moment où Payen faisait connaître aux agriculteurs l'efficacité du noir animal des sucreries et des raffineries, noir dont Pierre Figuier, l'oncle de M. Louis Figuier (1), le célèbre vulgarisateur, venait de découvrir les propriétés décolorantes, propriétés qui furent appliquées peu de temps après, pour la première fois, par l'oncle de M. Adrien Guillon, le raffineur.

Les Anglais entrèrent les premiers dans cette voie, et, pour fabriquer leurs engrais, poussèrent de tous côtés leurs recherches, en France, en Espagne; et on dit même qu'ils allèrent, comme des oiseaux de proie, jusqu'à explorer certains champs de bataille.

En 1818, Berthier découvrit, à Wissant, dans le Pas-de-Calais, les premiers gisements de phosphate de chaux. En 1822 et 1829, le professeur Buckland annonça que le phosphate de chaux, d'origine animale, était très-répandu dans les terrains de sédiment; que ces coprolithes étaient formées d'excréments et de débris de divers animaux, notamment de grands sauriens, dont on retrouvait les os et les dents en fragments.

C'est cette abondance de débris fossiles qui faisait dire à l'illustre Cuvier, en 1810, dans son rapport sur les sciences naturelles, paroles que citait récemment M. Riche dans son discours de rentrée à l'École de pharmacie :

« A la vue d'un spectacle si imposant, si terrible même, celui des débris de la vie formant presque tout le sol sur lequel portent nos pas, il est bien difficile de retenir son imagination sur les causes qui ont pu produire de si grands effets. »

En 1855, M. Elie de Beaumont donnait une sûre direction aux recherches, en disant que c'était dans les assises du terrain crétacé, inférieur, que se trouvaient ces nodules coproli-

(1) *Merveilles de l'Industrie.* — Industrie du sucre. 1873.

thiques, fidèles compagnons des grains verts de silicate de protoxyde de fer, désignés par les géologues sous le nom de chlorite.

La découverte des phosphates minéraux désignés sous le nom d'apatite et de phosphorite vint agrandir également les sources de l'acide phosphorique. On en trouva des mines considérables en Espagne, dans l'Estramadure et dans le midi de la France; tout récemment, M. Daubrée en découvrit de très-grands gisements dans les départements du Lot et de Lot-et-Garonne.

La différence de richesse des deux espèces de phosphate, dont l'un, le phosphate fossile, renferme, d'après les analyses de M. Bobierre, une moyenne de 50 pour 100 de phosphate de chaux, et dont l'autre, d'après celles de M. Janetas, en contient de 70 à 80 pour 100, fit que l'industrie donna la préférence aux apatites et aux phosphorites dans la fabrication de l'acide phosphorique, et on laissa à l'agriculture la totalité des fossiles, qui, du reste, sont très-assimilables, tandis que les autres ne le sont que quand ils ont été transformés préalablement en superphosphate par un acide énergique.

Il est très-facile, physiquement et chimiquement, de distinguer les phosphates fossiles d'avec les phosphates minéraux. Les nodules coprolithiques ont, en général, la forme de cailloux oblongs; leur grosseur varie de 2 à 8 centimètres de diamètre, et ils sont tantôt brun noirâtre, tantôt gris verdâtre. Du reste, la matière animale n'en a pas totalement disparu; si on les fait bouillir avec une solution alcaline, il s'en dégage aussitôt de l'ammoniaque.

Leur distinction est donc facile à déterminer.

En désignant à l'industrie sucrière, pour épurer les sirops et les sucres, le phosphate basique d'ammoniaque associé à l'hydrate de baryte, et en en faisant la base d'une méthode nouvelle et pratique de travail, je me suis demandé auparavant si les sources de ces réactifs seraient assez abondantes, et si, une fois lancée dans cette voie, l'industrie ne pourrait pas, un jour, se trouver menacée d'une disette de produits.

En traitant de la fabrication de la baryte, j'ai indiqué en même temps l'abondance des gisements des minerais de baryte existant non-seulement en France, mais en Allemagne, en Belgique et en Angleterre, dont quelques-uns, dans ces différentes contrées, ne sont pas encore exploités.

En présence de sources aussi sérieuses, on peut donc être assuré d'une production plus que suffisante d'hydrate de baryte.

Quant à l'acide phosphorique destiné à former le phosphate basique d'ammoniaque, en faisant également la description de sa fabrication et en traçant un rapide tableau de l'existence de grands gisements de phosphates fossiles et minéraux, je crois avoir suffisamment démontré qu'avec deux sources aussi importantes, on pouvait compter sur une quantité suffisante d'acide phosphorique, sans porter le moindre préjudice à l'agriculture.

Les tourteaux de phosphate de chaux issus de la réaction entre le phosphate d'ammoniaque et les sels de chaux, en sortant des filtres-presses, sont restitués à l'agriculture, sous une forme bien plus assimilable, et se trouvent de plus enrichis de nombreuses matières organiques, dont quelques-unes sont azotées.

Du reste, est-ce que les débris de la vie ne viennent pas à chaque instant enrichir les sources déjà si abondantes de l'acide phosphorique, et fournir également le phosphate, si indispensable aux êtres organisés, animaux et végétaux, et si utile à la fois à l'existence de certaines industries chimiques et agricoles?

Quant à l'ammoniaque, que j'associe à l'acide phosphorique pour constituer le phosphate basique d'ammoniaque, quelles en sont les sources, non-seulement pour le présent, mais aussi pour l'avenir?

Nous allons donc jeter un coup d'œil rapide sur la constitution et le mode de formation de l'ammoniaque, ainsi que sur les procédés industriels à l'aide desquels on obtient ce précieux alcali.

Il existe peu de corps qui aient excité autant l'attention et l'intérêt des chimistes, non-seulement à cause de son mode de formation et de ses utiles applications, mais aussi à cause de sa nature intime. Sur cet alcali reposent les théories de philosophie chimique les plus éle-

vées, telles que la fameuse théorie d'Ampère, qui a donné naissance à celle de l'ammonium.

Berzélius admettait que l'ammoniaque ne devenait basique que par le concours de l'eau; que l'hydrogène s'ajoutait aux trois équivalents de l'ammoniaque, pour former, avec l'azote, un radical qu'il appela ammonium (AzH^4), et que l'oxygène s'unissait à ce radical pour constituer l'oxyde d'ammonium $(AzH^4)^2O$.

L'illustre chimiste suédois appuyait sa théorie sur la décomposition par l'électricité de l'ammonium de mercure, qu'il avait découvert en 1808.

Ce radical, appelé ammonium, si peu stable, et tout hypothétique qu'il est, n'en existe pas moins, quoiqu'on n'ait jamais pu jusqu'à présent l'isoler. Néanmoins, cette théorie, tout à la fois si ingénieuse et si féconde, a porté depuis ses fruits. Les prévisions d'Ampère et de Berzélius se sont réalisées, et aujourd'hui nous sommes loin des premières expériences électrolytiques.

Entre les mains de Laurent et de Gerhardt, cette théorie s'est enrichie de nombreux faits, et les théories typiques et celles des substitutions vinrent l'étendre et la confirmer. Qui ne connaît et n'admire les magnifiques travaux de MM. Wurtz et Hofmann sur les ammoniaques composées?

En substituant au radical hypothétique de Berzélius les dérivés alcooliques, tels que le méthyl, l'éthyl, le buthyl, on vit apparaître de nouveaux corps, qui portent le nom de méthylamine, éthylamine, buthylamine, qui démontrent bien que le radical, dans l'ammoniaque, joue le rôle de métal, et que cet alcali doit être considéré comme un oxyde ou un hydrate d'ammonium.

L'ammoniaque a été découverte par Kunchel en 1612; sa densité à zéro par rapport à l'eau est de 0,6234. Sa solution normale et commerciale pèse 21° Cartier. Nous devons à Dalton et Davy, et plus récemment à M. Carius, des tableaux indiquant la teneur en ammoniaque d'une solution de densité déterminée.

L'ammoniaque existe en bien petite quantité à l'état naturel; on en trouve des traces dans l'air, dans quelques eaux et dans quelques terrains volcaniques; on peut donc dire que l'ammoniaque est un produit artificiel, et qu'elle prend naissance par la combinaison de l'azote avec l'hydrogène sous l'action de certains agents chimiques.

La plus grande source de l'ammoniaque serait assurément l'air atmosphérique, si on parvenait un jour à résoudre le grand problème de la combinaison directe de l'azote avec l'hydrogène, qui jusqu'à présent semble avoir jeté un défi à la science.

Cependant d'ardents chercheurs sont sur la brèche; les faits s'accumulent aux faits, et avec les progrès incessants de la chimie on arrivera un jour à former de toutes pièces l'ammoniaque avec l'azote de l'air.

Quoique l'ammoniaque soit formée de deux gaz, d'azote et d'hydrogène, et quoique cette combinaison soit très-stable et parfaitement définie, ces deux gaz n'en ont pas moins l'un pour l'autre une étonnante répulsion; on n'a pu les unir directement que sous l'action de certaines forces et dans des conditions tout à fait spéciales. On n'a jamais pu obtenir une combinaison directe de ces deux gaz, même en les soumettant à une pression de 50 atmosphères; ce n'est qu'en faisant passer l'étincelle d'induction dans un mélange gazeux d'azote et d'hydrogène, qu'on a pu former de l'ammoniaque. Quel immense et vaste réservoir d'ammoniaque que l'air! Quand on pense que l'azote entre pour les quatre cinquièmes dans sa composition. La raison est renversée devant les calculs infinis qu'on pourrait chiffrer et établir.

Si la production de l'ammoniaque est difficile à obtenir en combinant directement l'azote atmosphérique avec l'hydrogène, elle semble bien plus probable et bien plus prête à se réaliser en combinant l'azote avec certains métalloïdes et métaux.

La découverte des azotures métalliques est venue jeter un nouveau jour sur cet intéressant problème et donner de nouvelles espérances pour la production de l'ammoniaque avec l'azote de l'air.

En considérant l'ammoniaque comme un azoture d'hydrogène, elle peut donc servir de type de combinaison auquel se rattache la classe importante des azotures.

C'est encore le radical hypothétique de Berzélius qui donne sa place aux métaux dans la formation des azotures.

Le titane, le bore, le magnésium, le silicium, absorbent d'assez fortes quantités d'azote, à la température rouge, de même que le cuivre, le mercure et d'autres métaux et ces azotures jouissent d'une très grande stabilité.

La facilité avec laquelle ces composés se dédoublent en ammoniaque, soit sous l'influence de l'eau, comme l'azoture de magnésium, qui forme de la magnésie et de l'ammoniaque, soit sous l'influence des acides et des alcalis, les désigne suffisamment à l'attention des chimistes; et il est certain que, d'après les recherches quotidiennes dont ces corps sont l'objet, ces azotures devront jouer, dans un avenir peut-être prochain, le plus grand rôle, pour la fabrication industrielle de l'ammoniaque, au moyen de l'azote atmosphérique.

Il existe d'autres modes de formation qui sont loin d'avoir l'importance attachée aux azotures.

Ainsi, certains métaux, tels que le fer, le plomb, le zinc, en s'oxydant lentement au contact de l'eau, donnent lieu à une production d'ammoniaque; mais nous ne considérons pas cette source comme très-sérieuse, attendu que la présence de l'acide nitrique, comme l'a démontré M. Cloëz, est indispensable pour que l'azote s'unisse à l'état naissant à l'hydrogène.

On obtient encore une régénération d'ammoniaque toutes les fois qu'on chauffe au contact de l'air le potassium, le zinc, l'arsenic, l'étain, le fer et le plomb, avec des hydrates d'oxydes alcalins et alcalino-terreux.

On obtient aussi cet alcali par l'action de l'hydrogène sur les composés oxygénés de l'azote, en présence de certains corps poreux, comme l'éponge de platine.

En 1859, MM. Roger et Jaquemin, en démontrant qu'on pouvait obtenir de l'ammoniaque avec l'azote en faisant passer ce gaz et de la vapeur d'eau sur du charbon de bois incandescent, ont fait faire un pas de plus dans la voie de la fabrication de l'ammoniaque avec l'azote atmosphérique.

Il y a quelques années, MM. Possoz et Boissière faisaient connaître une nouvelle méthode de préparation des cyanures avec l'azote de l'air, cyanures qui pouvaient aussi, par l'action de la vapeur d'eau, devenir une nouvelle source d'ammoniaque.

Ces chimistes préparaient l'azote en faisant passer un courant d'air sur de la tournure de fer chauffée au rouge, qui retenait l'oxygène. L'azote arrivait ensuite dans des cornues en terre réfractaire, renfermant un mélange de charbon et de potasse, au sein duquel s'engendrait l'ammoniaque.

MM. Marguerite et de Sourdeval ont également fait connaître plus récemment une nouvelle réaction qui peut permettre à l'azote de l'air de devenir une nouvelle source d'ammoniaque. Ces chimistes ont remarqué qu'en faisant passer un courant d'air sur de la baryte chauffée en présence d'un excès de charbon, celle-ci se transformait en cyanure de baryum. On aurait donc ainsi le moyen de produire de l'ammoniaque.

Mais sans avoir recours à toutes ces recherches, si intéressantes cependant, n'avons-nous pas sans cesse devant les yeux, dans nos opérations industrielles, une magnifique génération d'ammoniaque, quand nous faisons passer de la vapeur d'eau sur nos noirs sortant des fours, dans le but d'oxyder les sulfures?

Cette formation d'ammoniaque ne serait-elle pas le résultat d'une transformation de l'azote atmosphérique absorbée par le noir, se combinant avec l'hydrogène de l'eau, à l'état naissant, et en présence d'un corps poreux? Et ces dégagements d'acide cyanique, dont on constate aussi la présence pendant ces mêmes opérations, leur production ne pourrait-elle expliquer la formation de l'ammoniaque, par la combinaison d'abord du carbone soit avec l'azote préexistant, soit avec l'azote atmosphérique, absorbé dans les pores du noir, et qui donnerait naissance à l'acide cyanique que la vapeur d'eau dédouble si facilement en ammoniaque et en acide carbonique, selon la formule suivante :

$$\left(\begin{matrix} C\,Az \\ H \end{matrix}\right\} O + H^2O = CO^2 + AzH^3)?$$

Toutes ces réactions, qui n'ont pas encore reçu d'applications, viennent jeter un grand jour sur la solution du problème de la fabrication de l'ammoniaque avec l'azote de l'air. C'est

par une étude plus attentive et plus profonde de ces phénomènes qu'on parviendra à édifier des méthodes pratiques; mais en attendant que de ces sources si fécondes, mais encore cachées, on fasse jaillir de toutes pièces cet alcali précieux, les sources actuelles, qui ne peuvent que s'agrandir, et auxquelles l'industrie a recours, offrent déjà une sérieuse et sûre garantie pour la production de l'ammoniaque.

C'est dans l'air également, ce vaste réservoir d'azote, que viennent continuellement puiser les animaux et les végétaux. En même temps qu'ils absorbent l'oxygène, qui se transforme ensuite en acide carbonique, ils s'assimilent l'azote.

Aussi tous les tissus animaux et presque tous les végétaux contiennent de l'azote. C'est donc dans le règne animal et végétal que se trouvent les plus grandes sources d'ammoniaque que l'industrie exploite.

Jusque vers le dix-huitième siècle, le commerce avait été tributaire de l'Inde et de l'Égypte, et l'ammoniaque arrivait de ces contrées, en Europe, sous forme de chlorhydrate et de carbonate d'ammoniaque. Ces sels ammoniacaux provenaient de la sublimation, dans des matras en verre, de la fiente carbonisée des chameaux.

L'industrie a aujourd'hui en main, indépendamment des différents modes de production dont nous avons parlé, quatre grandes sources pour fabriquer l'ammoniaque :

1° La calcination des matières animales en présence des alcalis, et la production alternative des cyanures et de l'ammoniaque;

2° La distillation des matières d'origine végétale, telles que la houille, la tourbe;

3° La calcination des os en cornues pour la production du noir animal;

4° La putréfaction et la distillation des urines ou eaux-vannes.

Examinons rapidement ces quatre grandes sources de production d'ammoniaque.

Toutes les matières animales, qui forment une si grande variété, renferment de l'azote, telles que : les chiffons de laine, qui en contiennent pour 100 parties de matières sèches 20.26 pour 100; la peau, 14 pour 100; la corne, 15.78 pour 100; le sang, 17 pour 100; l'urine, 23 pour 100, etc.

Si on les calcine en vase clos, il s'en dégage de l'ammoniaque, mais la totalité de leur azote n'est pas transformée. Elles peuvent donc servir par une simple distillation sèche à la formation de cet alcali. Mais si on mélange, en proportions convenables, avec ces substances animales, un alcali, tel que la potasse, la soude ou la chaux, tout l'azote se dégage sous forme d'ammoniaque.

C'est sur cette réaction fondamentale et sur ce principe connu que M. Knab, l'année dernière, a fait breveter un procédé ayant pour but de mélanger, avec les matières animales réduites en poudre, de la chaux vive, et d'augmenter ainsi leur rendement. Il étendit aussi son procédé à l'extraction de l'azote des matières végétales, du blé, des graines oléagineuses et même de la houille.

Les différentes variétés de charbon, telles que la houille, le lignite, l'anthracite, contiennent de 15 à 18 et 20 pour mille d'azote; or, la distillation sèche de ces produits ne fournit, sous forme d'ammoniaque, que la dixième partie environ de l'azote qu'ils renferment, et c'est en calcinant ces substances avec des alcalis, tels que la chaux, que M. Knab jeta les bases d'un procédé nouveau et vint agrandir les sources de l'ammoniaque.

La fabrication des cyanures peut également devenir, suivant certaines conditions et selon la conduite des opérations, une source féconde d'ammoniaque.

Pour obtenir ces composés, ce sont toujours des matières animales qu'on met en contact avec la potasse à des températures élevées.

Si cet alcali est mis en présence du charbon azoté préparé séparément, on obtiendra peu de cyanures, mais une forte quantité d'ammoniaque. C'est le contraire qui a lieu si on fait réagir la potasse en fusion sur les matières animales brutes sans les calciner préalablement. On a donc dans cette fabrication une source assez abondante et spontanée d'ammoniaque.

La formation de cet alcali, dans les usines qui fabriquent le gaz de l'éclairage par la distillation de la houille en vase clos, constitue aussi une sorte d'ammoniaque non moins sérieuse et non moins intéressante. On comprend sans peine l'existence de l'azote dans le charbon de terre, puisqu'il est formé de débris de végétaux qui ont éprouvé une combustion

lente pour se carboniser et que les révolutions du globe ont enfouis depuis des siècles dans les profondeurs de la terre.

Quelles variétés et quelles richesses de produits la houille a mises entre nos mains! Elle est la base de toutes les industries qui emploient la vapeur; les carbures d'hydrogène qu'elle fournit ont fait naître cette belle fabrication des matières colorantes dérivées de la benzine; ne doit-on pas aussi au produit gazeux de la houille l'éclairage de nos villes et de nos usines? Et c'est comme matières secondaires qu'elle produit les goudrons et les eaux ammoniacales.

Ces eaux ammoniacales sont loin d'être pures; elles sont formées d'un mélange de chlorhydrate, de carbonate, de sulfhydrate, de cyanhydrate et de sulfocyanhydrate d'ammoniaque.

La chaux en sépare totalement l'ammoniaque, et on sait avec quelle facilité on obtient cet alcali à l'état de pureté avec les ingénieux appareils de MM. Mallet et Figuera.

J'avais installé, l'année dernière, à la raffinerie Guillon, une petite fabrication d'ammoniaque en me servant d'un alambic en fer que je chauffais avec des vapeurs de retour, et j'employais cet alcali à la préparation du phosphate basique d'ammoniaque. J'obtenais cette ammoniaque en distillant, en présence de la chaux, les eaux ammoniacales de divers établissements, telles que les eaux de l'hospice de Bicêtre.

Cette préparation a fait naître en moi un projet que je me permets de soumettre, en passant, à MM. les fabricants de sucre.

Aujourd'hui, presque toutes les fabriques s'éclairent avec le gaz. Pourquoi ne recueillerait-on pas dans des citernes les eaux ammoniacales provenant de la fabrication du gaz, pour les distiller à un moment donné?

Il suffirait, pour cela, que dans chaque fabrique il y eût un petit appareil en fer de distillation, qu'on chaufferait avec de la vapeur de retour, auquel on relierait une série de bonbonnes pour recueillir et condenser les eaux ammoniacales.

On obtiendrait ainsi, par une première distillation, des espèces de flegmes qui pèseraient environ de 12 à 15° Baumé, et qu'on pourrait ensuite envoyer à une distillerie centrale, absolument comme le font actuellement certains distillateurs, qui vendent leurs flegmes alcooliques pesant 50° à des rectificateurs de flegmes ammoniacales, qui reformeraient de l'ammoniaque à 22°.

Ne serait-ce pas là aussi une nouvelle source d'ammoniaque pour l'industrie et l'agriculture?

On a essayé de tirer parti des eaux ammoniacales de certaines industries, notamment des eaux qui proviennent de la calcination des os, pour la fabrication du noir animal. Cette idée, qui semblait avoir été abandonnée, a été reprise par M. Pilon, de Nantes, et par MM. Dunod et Bougleux, à Aubervilliers.

Cette distillation se fait dans des cornues en fonte, et les gaz et les vapeurs sont refroidis en les faisant passer dans des jeux d'orgues.

Les os que ces industriels emploient pour cette opération ne doivent pas être dégélatinés.

Après le dégraissage, ils renferment de 6 à 7 pour 100 d'azote, tandis que, dégélatinés, ils n'en contiennent plus que 1 à 2 pour 100.

On ne peut donc qu'encourager dans cette voie ces habiles fabricants, qui comprennent qu'une matière de la valeur de l'ammoniaque ne doit pas être perdue pour les arts et l'agriculture. Espérons que cet exemple sera suivi et portera ses fruits.

L'attention des fabricants de charbon de tourbe ne devrait-elle pas aussi être attirée de ce côté, quand on pense à la quantité d'ammoniaque qu'ils perdent tous les jours par leur carbonisation en pots et dont la condensation serait si facile et deviendrait pour eux une source plus grande de bénéfice?

De toutes les sources d'ammoniaque actuellement exploitées, l'extraction de l'azote que contiennent les urines est celle qui nous semble la plus abondante et la plus riche.

Presque tous les liquides de l'organisme contiennent de l'azote, l'urine, qui en renferme 23 pour 100, peut donc servir avec avantage de matière première pour la fabrication de l'ammoniaque.

Aussi, dans les grandes villes de l'Europe, en Angleterre, en Allemagne, en France, et

surtout à Paris, ces liquides sont-ils recueillis avec soin et forment l'objet d'une vaste exploitation.

Les matières fécales sont déposées à la Villette et envoyées par des pompes foulantes, dans de larges tuyaux de plusieurs kilomètres, jusqu'à Bondy, où les matières viennent dans de vastes bassins se déposer et se séparer en deux produits, l'un solide, qui est la poudrette, l'autre liquide, qui constitue les eaux-vannes contenant l'azote. Ces eaux-vannes sont pompées dans des réservoirs spéciaux, où on leur fait subir une véritable putréfaction qui transforme au bout d'un mois l'azote en carbonate d'ammoniaque. On extrait ce sel avec les ingénieux appareils de M. Figuera, qui consistent à volatiliser le carbonate d'ammoniaque en faisant passer un courant de vapeur dans de grandes cuves qui renferment les eaux-vannes.

Ces eaux fournissent de 10 à 12 kilogrammes de sulfate d'ammoniaque par mètre cube; or, on traite à l'usine de Bondy 300.000 litres d'eaux-vannes, d'où l'on peut extraire 3.000 kilogrammes de sulfate d'ammoniaque par vingt-quatre heures.

Malheureusement, ces précieuses matières premières sont loin d'être toutes recueillies; on a estimé que, par an, il se perd par les égouts 800.000 mètres cubes d'urine, ce qui représente une perte de 7 à 8.000.000 de kilogrammes de sulfate d'ammoniaque.

Telles sont les sources de l'ammoniaque; on le voit, elles sont abondantes; on ne doit donc pas craindre que cet alcali fasse un jour défaut pour la fabrication du phosphate d'ammoniaque.

Comme nous l'avons dit, l'industrie, pour la fabrication de l'acide phosphorique, a donc choisi comme matière première l'apatite et la phosphorite; et ce sont ces deux minerais qui servent de matière première pour la fabrication du phosphate basique d'ammoniaque.

Avant d'opérer toute transformation chimique du minerai, on commence par le réduire en poudre, à l'aide du broyeur Carr.

Le minerai pulvérisé est introduit par une trémie dans un cylindre de fonte parfaitement clos, à l'extrémité duquel est adapté un conduit en bois communiquant avec la grande cheminée de l'usine, qui forme un tirage énergique pour enlever toutes les vapeurs et les gaz qui se dégagent pendant la réaction.

On ajoute le minerai par petites portions, en quantités égale à l'acide sulfurique; l'acide sulfurique est employé à 66 et poids pour poids.

Au fur et à mesure de l'addition du minerai et de l'acide, un arbre de fonte, portant des palettes, brasse sans cesse le mélange; la masse s'échauffe considérablement, et on laisse la réaction se prolonger pendant six heures.

On obtient ainsi une masse pâteuse assez consistante qui renferme un mélange de sulfate de chaux, d'acide phosphorique, de phosphate acide de chaux et d'acide sulfurique libre.

On procède ensuite à l'épuisement méthodique de la masse.

Voici de quelle manière nous avons conseillé et fait exécuter ce lessivage méthodique. Dans une grande cuve en bois, doublée de plomb et divisée en quatre compartiments d'égale grandeur, munis de barboteurs de vapeur, on introduit dans le premier, par exemple, un quart de la masse d'attaque; on ajoute une suffisante quantité d'eau, de façon à rendre le mélange assez fluide; on le porte à l'ébullition et on l'introduit dans des mannes d'osier recouvertes de grosse toile, pour en séparer la liqueur acide.

Cette première liqueur, pesant environ 8° Baumé, est reçue dans le second compartiment, dans lequel on introduit un autre quart de la masse d'attaque; on fait bouillir et on fait filtrer dans les mannes; cette seconde liqueur acide pèse environ 15° Baumé.

Elle est reçue dans un troisième compartiment et mélangée de nouveau avec un troisième quart; la liqueur filtrée pèse 20° Baumé; enfin, le reste de la masse d'attaque est mélangé avec cette dernière liqueur, et après filtration on obtient des eaux acides pesant 25° Baumé.

La composition des eaux à 25° Baumé est assez complexe; elles sont constituées par un mélange d'acide phosphorique libre, de phosphate acide de chaux et d'une petite quantité d'acide sulfurique libre et de sulfate de chaux. Elles sont recueillies dans une cuve en bois doublée de feuilles en plomb, pour subir les différentes transformations chimiques destinées à la séparation des corps étrangers, afin d'obtenir de l'acide phosphorique parfaitement pur.

On sépare l'acide sulfurique et le sulfate de chaux, soit par le phosphate acide de baryte,

soit par le carbonate de baryte; c'est ordinairement ce sel auquel on a presque toujours recours; une analyse préalable détermine exactement la quantité d'acide sulfurique à éliminer, et par conséquent le poids du sel barytique à ajouter. Le précipité issu de cette réaction est du sulfate de baryte insoluble dans toute liqueur acide; et la chaux du sulfate se trouve ainsi à l'état de phosphate de chaux en dissolution dans l'acide phosphorique.

On fait en sorte de mettre un petit excès de sel barytique, de façon à avoir plutôt des traces de phosphate de baryte soluble que d'avoir de l'acide sulfurique. On s'en assure du reste facilement avec les réactifs employés ordinairement pour déceler la présence de ces corps.

On sépare par décantation le précipité de sulfate de baryte des liqueurs acides.

Le degré baisse à peu près de 1 ou 2° Baumé.

Les liqueurs acides débarrassées de l'acide sulfurique se trouvent encore souillées de chaux à l'état de phosphate.

On sépare ce corps en neutralisant les liqueurs acides par l'ammoniaque, de façon à obtenir une légère réaction alcaline. Toute la chaux se précipite alors sous forme de phosphate de chaux insoluble dans le milieu alcalin.

On sépare ce précipité par décantation ou filtration.

Les liqueurs ne pèsent plus alors que 20° Baumé et ne sont composées que d'acide phosphorique pur combiné à 1 équivalent d'ammoniaque.

Si on faisait cristalliser ce sel, les cristaux ne seraient que du phosphate monobasique à 2 équivalents d'eau et ayant pour formule $PhO^5, HO\,AzH^3, 2HO$.

Pour obtenir le phosphate bibasique d'ammoniaque à 1 équivalent d'eau, il est indispensable d'avoir une dissolution de phosphate monobasique assez concentrée; sans cela, la précipitation en masse du phosphate bibasique n'aurait pas lieu.

La densité de 20° Baumé, qu'on obtient sans avoir besoin d'évaporer les liqueurs, en suivant la méthode d'épuisement que je viens d'indiquer, est une densité très-convenable pour précipiter totalement le phosphate bibasique d'ammoniaque.

Voici comme on opère pour effectuer cette précipitation :

On fait arriver en même temps, dans de petits cristallisoirs, une solution de phosphate monobasique d'ammoniaque à 20° Baumé et de l'ammoniaque à 22, dans la proportion de 1 équivalent $^1/_2$ d'alcali pour 1 équivalent de phosphate d'ammoniaque sec. Au fur et à mesure de l'addition des deux liqueurs, le phosphate bibasique se précipite en une masse cristalline, et il se produit une élévation de température par suite de la combinaison chimique. On tient les cristallisoirs parfaitement clos, pour éviter toute perte d'ammoniaque, et on laisse refroidir.

On loche après refroidissement les masses cristallines, et on les soumet à l'action de la presse hydraulique.

Les eaux ammoniacales qui en sont extraites sont recueillies pour être distillées et reforment de l'ammoniaque à 22, et le produit pressé est du phosphate d'ammoniaque chimiquement pur et cristallisé, renfermant 1 équivalent d'acide phosphorique, 2 équivalents d'ammoniaque et 1 d'eau, dont la formule est $PhO^5, HO\,2AzH^3, HO$.

Les résidus issus de l'épuisement de la masse d'attaque, et qui ont fourni les différentes liqueurs acides, sont réunis et traités par l'eau bouillante. Cette eau, après filtration, pèse 5° Baumé et sert de nouveau à l'épuisement des masses suivantes. On soumet finalement le résidu insoluble à l'action des presses, qui en sépare les dernières eaux acides, qu'on mélange aux autres. Le tourteau qu'on obtient est considéré comme épuisé et ne renferme en grande partie que du sulfate de chaux et de très-petites quantités d'acide phosphorique.

Les résidus de sulfate de baryte sont lavés et peuvent servir à la fabrication de la baryte; ceux du phosphate de chaux sont, après lavage, remis en chargement dans le cylindre d'attaque avec le minerai pulvérisé.

Ces différentes opérations chimiques ont donc pour but de donner un phosphate d'ammoniaque très-pur, et c'est l'action combinée de ce sel avec l'hydrate de baryte, dont nous venons de décrire la théorie et le mode d'emploi, que nous appliquons avec succès à l'épuration des produits des plantes saccharifères.

COMPTES-RENDUS

DES

MÉMOIRES PUBLIÉS DANS LE BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE BERLIN

Par Frédéric Reverdin.

Sur quelques dérivés de la diphénylamine.

Par MM. V. Merz et W. Weith.

Lorsqu'on mélange une solution de diphénylamine dans de la benzine absolue avec du chlorure d'acétyle, la solution s'échauffe et devient brune, tandis qu'il se forme un précipité cristallisé. La solution filtrée laisse déposer par l'évaporation une substance rouge-jaune qui cristallise dans la ligroïne bouillante en tables incolores et fond à 99°.5. Ce composé est l'acétyldiphénylamine et possède la formule $N\begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ C^2H^3O \end{cases}$.

Diphénylurethane $N\begin{cases} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ C\begin{cases} =O \\ ---OC^2H^5 \end{cases} \end{cases}$. — Cette combinaison s'obtient en mélangeant la diphénylamine avec l'éther chlorcarbonique en solution benzolique. La solution filtrée du chlorhydrate de diphénylamine laisse déposer une masse foncée qu'on purifie par des cristallisations dans l'alcool amylique. L'uréthane fond à 72 degrés; lorsqu'il a été chauffé quelque temps, le point de fusion s'abaisse à 66 degrés.

ACIDES SULFOCONJUGUÉS DE LA DIPHÉNYLAMINE.

L'acide sulfurique concentré agit à peine sur la diphénylamine à la température d'un bain-marie. En chauffant de 150 à 170 degrés un mélange de 6 parties d'acide sulfurique et de 5 parties de diphénylamine, on obtient un acide soluble, tandis qu'une grande partie de la diphénylamine n'est pas attaquée. La solution, saturée par du carbonate de baryte, puis filtrée, cristallise par le refroidissement en feuilles fines possédant la formule du sel de baryte de l'acide monosulfurique de diphénylamine $(C^{12}H^{10}NSO^3)_2Ba$.

L'analyse a donné les résultats suivants :

		Trouvé.	Calculé.
C	=	45.57	45.49
H	=	3.28	3.16
S	=	10.25	10.11
Ba	=	21.48-21.64	21.64

Le sel de plomb $(C^{12}H^{10}NSO^3)_2Pb$ est peu soluble dans l'eau froide et cristallise en aiguilles.

Le sel de potasse $C^{12}H^{10}NSO^3K$ cristallise en feuilles brillantes; il est très-soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool à froid.

L'acide monosulfurique de la diphénylamine se présente sous la forme d'une substance cristallisée, blanche, qui bleuit à l'air et se dissout ensuite dans l'eau avec une magnifique couleur bleue.

C'est, du reste, un acide très-stable, qui, traité par l'eau acidulée avec HCl, ne se décompose qu'à une température supérieure à 200 degrés en diphénylamine et acide sulfurique.

Sel de baryte de l'acide bisulfurique de diphénylamine $C^{12}H^9N(SO^3)_2Ba$. — Ce sel fut retiré des dernières eaux-mères provenant de la réaction de l'acide sulfurique sur la diphénylamine. Il est insoluble dans l'alcool et cristallise facilement dans l'eau.

La diphénylamine, chauffée vers 200 degrés avec de l'acide sulfurique concentré, donne lieu à un dégagement d'acide sulfureux. La masse brune provenant de cette réaction aban-

donne à l'eau un peu d'acides mono et bisulfurique de diphénylamine, tandis que le résidu fait effervescence avec le carbonate de soude. L'acide chlorhydrique détermine dans cette solution un précipité de flocons bruns.

Les oxydants donnent avec les acides sulfoconjugués de la diphénylamine des colorations caractéristiques. Le chlorate de potasse colore la solution fortement étendue en violet intense; le permanganate de potasse colore la solution acide en vert, puis en jaune, tandis qu'il se forme un précipité vert. Enfin, les acides sulfoconjugués décrits et leurs sels se colorent sous l'influence de la chaleur en violet foncé, tandis que la diphénylamine prend une couleur bleu foncé.

Triphénylamine $N(C^6H^5)_3$. — L'aniline, comme on le sait, n'est pas attaquée par le bromure de benzine, mais on pouvait s'attendre à la possibilité d'introduire le groupe phényle dans une aniline dont 1 atome d'hydrogène serait remplacé par un métal. Le bromure de benzine réagit en effet sur le potassium-aniline en donnant naissance à la diphénylamine et à la triphénylamine :

$$N\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\\H\end{matrix}\right. \quad \text{et} \quad N\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right.$$

Ce qui fait supposer que le potassium-aniline employé pour cette expérience était un mélange de mono- et de bi-potassium aniline.

Le potassium se dissout dans la diphénylamine avec dégagement d'hydrogène. Le potassium-diphénylamine se transforme au moyen du bromure de benzine en triphénylamine, exactement comme le potassium-aniline en diphénylamine.

La triphénylamine se dissout peu dans l'alcool à froid, très-facilement dans l'alcool chaud et dans la benzine. Elle cristallise particulièrement bien dans l'éther et fond à 127 degrés. Elle se dissout à froid dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur violette, puis bleue.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 6e année, p. 1511 et suiv.)

Sur la combinaison de l'aldéhyde monochlorée avec la benzine.

Par M. E. Hepp.

Le chloral et l'aldéhyde bichlorée se combinent avec la benzine, d'après les recherches de M. le professeur Bœyer, pour donner naissance à du diphényldichloréthane et à du diphénylchloréthane :

$$C.Cl^3.CH(C^6H^5)_2 \quad \text{et} \quad CHCl^2.CH(C^6H^5)_2.$$

Avec l'aldéhyde, par contre, on n'obtient pas de combinaison, et ce fait est d'autant plus singulier que l'aldéhyde formique, quelle que soit sa provenance, se combine très-facilement avec les carbures d'hydrogène de la série aromatique. C'est ce qui a engagé l'auteur à étudier l'action de l'aldéhyde monochlorée sur la benzine.

Si l'on ajoute de l'acide sulfurique concentré à un mélange d'une molécule d'éther bichloré et de deux molécules de benzine, la solution se trouble et la benzine vient surnager à l'état d'huile rougeâtre. En ajoutant encore de l'acide sulfurique et en agitant continuellement le liquide, on favorise la réaction qui se termine par un fort dégagement d'acide chlorhydrique; la solution prend une couleur brun foncé; on la laisse reposer pendant une journée, puis on verse le produit de la réaction dans de l'eau. On obtient ainsi une huile qui est très-probablement composée en majeure partie de la combinaison recherchée, soit $CH^2Cl - CH(C^6H^5)_2$.

En dissolvant cette huile dans de l'éther et en soumettant à la distillation sèche le résidu que laisse l'éther en s'évaporant, on obtient une quantité très-appréciable de stilbène fondant à 120 degrés.

L'auteur espérait obtenir par la distillation sèche de ce résidu le carbure d'hydrogène correspondant à la formule $CH^2 = C(C^6H^5)_2$, tandis que le stilbène formé qui lui est isomère possède la formule $CH(C^6H^5) = CH(C^6H^5)$.

Le mouvement intra-moléculaire qui s'est produit dans cette circonstance est-il le résultat de la séparation d'acide chlorhydrique, ou a-t-il été engendré par la haute température à la-

quelle la combinaison a été soumise, c'est ce que l'auteur se propose de vérifier prochainement. (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 6e année, p. 1439 et suiv.)

Sur les composés nitrés de la série grasse.

Par M. Victor Meyer.

(Voir *Moniteur scientifique*, 1873, p. 326 et suiv.)

L'auteur a fait remarquer dans un précédent mémoire que, tandis qu'une solution alcoolique de soude caustique donne avec le nitroéthane un précipité de nitroéthane-sodium $C^2H^4\left\{\begin{matrix}Na\\NO^2\end{matrix}\right.$, la solution alcoolique de potasse ne donne pas de combinaison semblable. Il a pu retirer du produit de cette dernière réaction un composé cristallisé qui, soumis à l'analyse, fut trouvé plus riche en azote que la combinaison dont il dérivait. Ce résultat singulier attira particulièrement l'attention de l'auteur, qui fut ainsi conduit à un nouveau mode de préparation de ce composé.

Comme la nouvelle combinaison contient deux fois autant d'azote que le nitroéthane dont elle dérive, et qu'elle se forme seulement en petite quantité dans la réaction de la potasse alcoolique sur le nitroéthane, on pouvait expliquer la réaction de la manière suivante :

La potasse alcoolique, en agissant sur une partie du nitroéthane, lui enlèverait le groupe NO^2 pour former du nitrite de potasse, lequel, réagissant à son tour sur la partie intacte de nitroéthane, donnerait un composé plus riche en azote.

L'expérience est venue démontrer l'exactitude de cette hypothèse.

En effet, le composé en question s'obtient très-facilement en ajoutant à une solution alcaline de nitroéthane du nitrite de potasse, acidulant et agitant avec de l'éther qui, par évaporation, laisse déposer des cristaux qui correspondent à la formule $C^2H^4N^2O^5$.

		Calculé.	Trouvé.	
C	=	23.08 pour 100.	22.82	22.97
H	=	3.85 —	4 30	4.29
N	=	26.92 —	27.35	

Le nitroéthane se combine donc directement avec le nitrite de potasse, d'après l'équation suivante :

$$C^2H^4\left\{\begin{matrix}-N=O\\-Na\end{matrix}\right. + N\left\{\begin{matrix}=O\\-O-K\end{matrix}\right. = C^2H^4\left\{\begin{matrix}-N\left\{\begin{matrix}-O-N=O\\-O-O-K\end{matrix}\right.\\-Na\end{matrix}\right.$$

Il se forme donc premièrement un sel du nouvel acide, qui, par l'action d'un acide, se transforme en

$$C^2H^4\left\{\begin{matrix}-N\left\{\begin{matrix}-O-N=O\\-O-O-H\end{matrix}\right.\\-H\end{matrix}\right.$$

Cet acide, enfin, qui n'est pas stable, se transforme immédiatement en anhydride par élimination d'une molécule d'eau :

$$C^2H^4\left\{\begin{matrix}-N\left\{\begin{matrix}-O-N=O\\-O-O-H\end{matrix}\right.\\-H\end{matrix}\right. = H^2O + C^2H^4\left\{\begin{matrix}-N-O-N=O\\|\\-O\end{matrix}\right.$$

L'acide ainsi obtenu est probablement le type d'une série de combinaisons analogues. Le nitrométhane, en effet, et probablement aussi ses homologues, donne par l'action du nitrite de potasse un acide analogue. L'auteur propose pour cette nouvelle classe d'acides le nom générique « d'*acides nitroliques*, » et, pour le dérivé du nitroéthane, la dénomination « d'*acide éthylnitrolique.* »

L'acide éthylnitrolique cristallise en prismes orthorhombiques. Il possède une réaction fortement acide, une saveur douce, et se dissout dans tous les dissolvants ordinaires.

Il fond à 81-82 degrés en dégageant beaucoup de gaz et en se décomposant totalement. Les

alcalis colorent l'acide éthylnitrolique en rouge intense. La solution ammoniacale donne avec le nitrate d'argent un précipité jaune.

L'acide éthylnitrolique se décompose, comme on vient de le voir, à 82 degrés; il se dégage des vapeurs rutilantes et il reste un liquide incolore qui n'est autre que de l'acide acétique. Ce fait présente un certain intérêt, car il prouve la présence du groupe méthyle dans l'acide éthylnitrolique et permet de lui donner la formule de constitution suivante :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CH \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} -N-O-N=O. \\ \quad | \\ -O \end{matrix} \right.$$

Ce composé présente tous les caractères chimiques d'un acide anhydre, comme l'auteur se propose de le démontrer dans un prochain Mémoire, où il exposera également le résultat de ses recherches sur les produits de réduction de l'acide éthylnitrolique et sur les propriétés de l'acide méthylnitrolique.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 6e année, p. 1492 et suiv.)

Sur la synthèse du phénanthrène au moyen du toluène.

Par M. C. Græbe.

M. Berthelot obtient de l'anthracène et d'autres produits en faisant passer du toluène dans un tube chauffé au rouge. D'après les connaissances actuelles sur la constitution de l'anthracène, cette réaction doit se passer de telle sorte que les deux groupes méthyles contenus dans 2 molécules de toluène s'unissent aux deux restes benzoliques et se combinent simultanément entre eux.

$$2C^6H^5.CH^3 = C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} -CH- \\ | \\ -CH- \end{matrix} \right\} C^6H^4 + 6H.$$

L'auteur suppose que, dans cette réaction, il se forme également du phénanthrène, d'après l'équation donnée précédemment par M. Liebermann et lui.

$$2C^6H^5.CH^3 = \left\{ \begin{matrix} C^6H^4-CH \\ | \quad || \\ C^6H^4-CH \end{matrix} \right\} + 6H.$$

En répétant l'expérience de Berthelot, on obtient en effet du phénanthrène dont l'auteur a vérifié la présence en oxydant la partie du produit de la réaction qui distille de 300 à 360 degrés, et en en extrayant le phénanthrène-quinone formé au moyen du sulfite acide de soude.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 48 et suiv.)

Action de la chaleur sur le méthyldiphénylamine.

Par le même.

On sait que la diphénylamine, dirigée dans un tube chauffé au rouge, donne du carbazol. L'auteur supposait obtenir du carbazol méthyle en répétant l'expérience avec la méthyldiphénylamine.

Le produit de la réaction donna à la distillation beaucoup de benzine, puis de l'aniline et du cyanure de phényle; puis, enfin, à 280-360 degrés, un produit cristallisé et composé de carbazol et de diphénylamine. Le carbazol méthylé ne prend pas naissance dans cette réaction. Outre les composés indiqués, il se forme encore une base cristallisée identique à celle qui prend naissance lorsqu'on dirige de l'aniline dans un tube chauffé au rouge.

Les gaz qui se dégagent, outre l'ammoniaque et l'acide cyanhydrique, sont : l'azote, le gaz des marais et l'hydrogène, dans le rapport de 7 : 8 : 10.

La méthyldiphénylamine se décompose donc par l'action de la chaleur d'abord par élimination du groupe méthyle; une partie est transformée par cela même en diphénylamine et en carbazol; l'autre partie, par suite d'une décomposition plus profonde, donne la benzine, l'aniline et le cyanure de phényle.

Le carbone du groupe méthyle se dégage en partie à l'état de gaz des marais, tandis que le reste forme le résidu de charbon brillant.

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 7e année, p. 49.)

Sur les dérivés du diphényle.

Par M. G. Schultz.

Les transformations du bromure de diphényle en acide parabrombenzoïque et de l'acide diphénylcarbonique en acide téréphtalique ont attiré l'attention de l'auteur sur la détermination de la place occupée par les divers groupes dans le diphényle. Il est arrivé aux résultats suivants :

Nitrodiphényle $C^{12}H^9NO^2$. — Le nitrodiphényle se forme par l'action de l'acide nitrique concentré sur le diphényle. On peut également l'obtenir en transformant l'amidonitrodiphényle en la combinaison diazo- correspondante et en décomposant le produit de la réaction au moyen de l'alcool.

Le nitrodiphényle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool à froid, plus facilement dans l'alcool bouillant. Il cristallise en aiguilles qui fondent à 113 degrés en un liquide distillant sans décomposition à 340 degrés.

Le nitrodiphényle donne par l'oxydation, au moyen de l'acide chromique, de l'acide paranitrobenzoïque ; il appartient par conséquent à la série *para*.

Amidodiphényle $C^{12}H^9NH^2$. — On obtient ce composé sous forme de paillettes fondant à 49-50 degrés par la réduction du paranitrodiphényle au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique.

Il est peu soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool ; son sulfate se dissout difficilement dans l'eau.

L'amidodiphényle ainsi obtenu présente beaucoup d'analogie avec la xénylamine de Hofmann.

Acide diphénylmonosulfurique, diphénylphénol et chlorure de diphényle. — MM. Engelhardt et Latschinoff ont déjà décrit l'acide diphénylmonosulfurique et le diphénylphénol. L'auteur a transformé le diphénylphénol en chlorure de diphényle au moyen du pentachlorure de phosphore dans le but de déterminer la place des groupes dans ce composé. Le chlorure de diphényle possède les caractères physiques analogues à ceux du bromure de diphényle. Il fond à 75 degrés et donne par l'oxydation de l'acide parachlorbenzoïque, d'où il suit que le chlorure de diphényle, ainsi que l'acide sulfo-conjugué et le phénol, appartiennent à la série para.

Tous les mono- produits de substitution du diphényle connus jusqu'à ce jour, à l'exception de l'acide diphénylcarbonique de Fittig, appartiennent à la série para. Ce sont :

1° Bromure de diphényle.
2° Nitrodiphényle.
3° Amidodiphényle.
4° Acide diphénylsulfurique.
5° Diphénylphénol.
6° Chlorure de diphényle.
7° Diphénylbenzol.
8° Acide diphénylcarbonique préparé au moyen du diphénylbenzol.

Quant aux bi-produits de substitution, l'auteur presente les remarques suivantes :

Le binitrodiphényle obtenu par Fittig n'est pas susceptible d'oxydation au moyen de l'acide chromique ; si l'on transforme un groupe nitro- en groupe amido- par la réduction au moyen de l'acide sulfhydrique, l'amidonitrodiphényle qui prend naissance est facilement oxydable et se transforme en acide paranitrobenzoïque. Le groupe nitro-, qui n'est pas attaqué par l'agent réducteur, occupe la position *para* au point de réunion des deux groupes benzoliques, tandis que le second groupe *nitro* dans le dinitrodiphényle, ou le groupe amido dans l'amidonitrodiphényle, doit occuper une position que l'auteur chercha à déterminer en transformant l'amidonitrodiphényle en bromnitrodiphényle par l'intermédiaire du composé diazo.

Le *bromnitrodiphényle* $C^{12}H^8BrNO^2$ est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool bouillant ; il se dissout par contre très-facilement dans le toluène, d'où il cristallise en aiguilles fondant à 173 degrés en un liquide distillant sans décomposition à 360 degrés. Ce composé donne par l'oxydation de l'acide parabrombenzoïque et de l'acide paranitrobenzoïque.

La même combinaison s'obtient en traitant le bromure de diphényle avec de l'acide nitrique. Cette réaction donne également naissance à un composé isomère fondant à 65 degrés et distillant vers 360 degrés.

La transformation de l'amidonitrodiphényle en acide paranitrobenzoïque et en acide parabrombenzoïque prouve que, dans ce composé, les groupes nitro et amido occupent la position para, c'est donc du paranitro-paraamidodiphényle, d'où il résulte que le dinitrodiphényle étudié est du diparanitrodiphényle.

L'amidonitrodiphényle donne par la réduction au moyen de l'hydrogène sulfuré du diamidodiphényle dont les propriétés sont analogues à celles de la benzidine.

L'auteur put vérifier que ces deux composés étaient identiques ; la benzidine, par conséquent, est du diparaamidodiphényle.

Les combinaisons suivantes appartiennent, d'après les recherches précédentes, aux composés dipara :

1° Bibromure de diphényle préparé directement au moyen du diphényle ou indirectement au moyen de la benzidine.

2° Bichlorure de diphényle, préparé au moyen de la benzidine.

3° Bioxydiphényle, préparé au moyen de la benzidine.

4° Bromnitrodiphényle (point de fusion, 173 degrés).

5° Binitrodiphényle, obtenu directement au moyen du diphényle.

6° Nitroamidodiphényle, dérivé du composé précédent.

7° Diamidodiphényle (benzidine), dérivé des composés précédents ou préparé au moyen de l'hydrazobenzine.

L'auteur se propose de déterminer également la constitution des combinaisons isomères.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 50 et suiv.)

Action des alcalis sur les nitramines.

Par M. Paul Wagner.

MM. G. Andréoni et R. Biedermann ont obtenu, il y a quelque temps (1), le nitronaphto en faisant bouillir la nitracetnaphtylamine avec de la soude caustique, d'après l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^{10}H^{6}NO^{2} \\ C^{2}H^{3}O \\ H \end{matrix}\right\} N + 2NaOH = C^{2}H^{3}O^{2}Na + C^{10}H^{6}(NO^{2})ONa + NH^{3}$$

Il paraissait intéressant de généraliser cette réaction en l'appliquant à d'autres nitramines.

La nitronaphtylamine, qu'on obtient au moyen de la dinitronaphtylamine, ne subit pas l'influence des alcalis de la même manière que l'amine citée ci-dessus En chauffant très-longtemps cette amine avec de la soude caustique, on ne remarque aucun dégagement d'ammoniaque et aucune transformation en nitronaphtol.

L'auteur a étudié alors l'action des alcalis sur les deux nitranilines isomériques et il a remarqué la même différence que pour les naphtylamines.

La nitraniline, qu'on obtient au moyen de la nitracétanilide, se transforme, comme l'a déjà fait remarquer M. Hofmann, par l'action des alcalis en nitrophénol.

L'auteur a chauffé la nitracétanilide avec une solution concentrée de soude caustique aussi longtemps qu'il y a eu dégagement d'ammoniaque. Le produit de la réaction se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline composée d'aiguilles rouges qui ne sont autres que le sel de soude du nitrophénol. Ce sel fut décomposé par l'acide chlorhydrique et le composé ainsi obtenu, soumis à l'analyse, donna les résultats suivants, qui lui assignent la formule du nitrophénol :

---

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1873, p. 1019.

			Calculé.	Trouvé.
C^6	=	72	51.80	51.74
H^5	=	5	3.59	3.74
N	=	14	10.07	.....
O^3	=	48	34.54	.....
			100.00	

Le composé analysé fond à 114 degrés et possède les caractères de l'orthonitrophénol.

La nitraniline, qu'on obtient par la réduction de la binitrobenzine, ne se décompose pas par l'action des alcalis, même lorsque cette action est très-prolongée et semblerait favorisée par une haute température. Cette influence différente des alcalis sur des nitramines isomères n'est pas sans intérêt théorique. Elle peut être le résultat de la position différente des groupes nitro et amido, dans le noyau benzolique et naphtalique. Quelles sont ces positions et d'où vient que dans l'une de ces positions le groupe amide est plus difficile à éliminer que dans l'autre? Comment se fait-il qu'une différence dans l'ordre d'introduction des différents groupes dans la molécule puisse amener une différence dans les positions que prennent ces groupes? Telles sont les questions qui se posent, à ce sujet, et que de nouvelles recherches pourront peut-être résoudre.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 77 et suiv.)

Sur le cœrulignon.

Par M. A.-W. Hofmann.

M. Lieberman a donné le nom de *cœrulignon* à une substance très-remarquable qu'on obtient dans la purification de l'esprit de bois avec le bichromate de potasse. Le produit de distillation du bois de hêtre qui donne naissance au cœrulignon était jusqu'à présent inconnu.

M. Krell, directeur d'une grande fabrique d'esprit de bois, a remarqué, parmi les derniers produits de la distillation du goudron de bois de hêtre, un corps liquide qui se prend en une masse cristalline brune par l'addition de soude caustique.

L'auteur est parvenu à isoler de cette huile un liquide incolore, possédant l'odeur de la créosote, distillant à 270 degrés et donnant avec les alcalis des combinaisons cristallines. Ce liquide, traité par le bichromate de potasse, brunit rapidement et se prend en une masse cristalline violette. Ces cristaux, qu'on obtient également par d'autres oxydants, se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur bleue et possédant toutes les propriétés du cœrulignon, découvert par M. Liebermann.

L'analyse assigne à ce composé la formule $C^{11}H^{16}O^6$.

			Calculé.	Trouvé.
C^{16}	=	192	63.17	63.12
H^{16}	=	16	5.27	5.36
O^6	=	92	31.56	.....
		300	100.00	

Outre le cœrulignon, on obtient encore, par l'oxydation de l'huile ci-dessus décrite, une combinaison cristalline qui se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur cramoisi.

L'auteur poursuit l'étude de ces composés.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 78.)

Sur le diphényléthane.

Par M. Guido Goldschmiedt.

L'auteur obtient le diphényléthane à l'état pur par la réduction du diphényltrichloréthane. Ce composé fut soumis, pendant près de cinq mois, à l'influence de l'amalgame de sodium et à une température de 30 - 40 degrés. Le produit de la réaction donne une huile qui distille au-dessus de 300 degrés et contient encore du chlore.

Le chlore peut être enlevé en chauffant cette huile à une température de 210 degrés avec de l'acide iodhydrique et du phosphore, et en faisant digérer l'huile retirée de ce premier traitement avec du sodium.

Ainsi purifié, l'hydrocarbure passe à la distillation sans laisser aucun résidu, de 268 à 271 degrés.

L'analyse a donné les résultats suivants :

		Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{14}$.
C	=	92.37	92.31
H	=	7.76	7.69

D'après son mode de formation, le composé analysé doit posséder la formule de constitution : $(C^6H^5)_2HC - CH^3$. C'est de l'éthane, dans lequel 2 atomes d'hydrogène, unis au même atome de carbone, sont remplacés par deux restes benzoliques, C^6H^6.

Le diphényléthane pur se prend, dans un mélange réfrigérant, en une masse cristalline qui fond rapidement à la température ordinaire; à l'état liquide, il se présente sous la forme d'une huile claire, fortement réfrangible, d'un poids spécifique élevé et d'une odeur agréable.

L'auteur a obtenu également, en interrompant la réduction du diphényltrichloréthane au moyen de l'amalgame de sodium, un produit intermédiaire de réduction, le diphényldichloréthylène.

L'amalgame de sodium agit donc sur le diphényltrichloréthane, en solution alcoolique, de la manière suivante : il se forme d'abord de l'alcoolate de sodium et il y a séparation d'acide chlorhydrique, puis la réduction continue en même temps qu'il y a addition d'hydrogène.

L'auteur espérait obtenir, par l'oxydation de son hydrocarbure, de l'acide diphénylacétique, mais il n'a pu remarquer que la formation de benzophénone, fondant à 48 degrés.

Cette formation de benzophénone est analogue à la formation de l'acide benzoïque par l'oxydation de l'éthylbenzine, en ce sens que, dans les deux cas, c'est l'atome de carbone qui n'est pas directement uni au groupe benzolique qui est éliminé.

L'auteur espère cependant obtenir, par une oxydation ménagée, l'acide diphénylacétique.

Le diphényltrichloréthane distillé sur de la poudre de zinc, chauffée au rouge, donne du stilbène.

On pouvait s'attendre à obtenir le même corps en dirigeant du diphényléthane dans un tube chauffé au rouge. L'expérience a réalisé cette hypothèse; du moins, l'auteur a obtenu, en opérant sur une petite quantité de substance, un composé cristallisé fondant à la même température que le stilbène.

Le brome agit avec violence sur le diphényléthane qui l'absorbe rapidement; il se dégage des torrents d'acide bioxhydrique et, outre quelques substances résineuses, il se forme une combinaison bromée, cristalline.

L'acide nitrique fumant dissout très-facilement le diphényléthane; la solution laisse bientôt déposer des cristaux et des produits résineux sont précipités par l'addition d'eau.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 6e année, p. 1501 et suiv.)

Sur la constitution de l'anthracène.

Par MM. Arno Behr et W.-A. Van Dorp.

Quoique la formule $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\}C^6H^4$ soit la plus appropriée à l'explication des diverses synthèses et réactions de l'anthracène, l'ancienne formule, dans laquelle les groupes CH sont unis aux atomes de carbone les plus rapprochés des deux groupes benzoliques, a bien sa raison d'être. MM. Kollaritz et Merz ont trouvé que le tolylphénylkétone chauffé avec de la chaux sodée donne de l'acide paratoluylique et du benzol, et qu'il appartient, par conséquent, à la série *para*. Cependant, ce kétone donnant par l'oxydation de l'acide benzoylbenzoïque, comme le benzyltoluène, il en résulte que ce dernier fait également partie de la série para. La condensation du benzyltoluène en anthracène fait supposer que dans cet hydrocar-

bure les deux groupes CH occupent en moins, dans un des groupes benzoliques, la position *para*.

La question en était là lorsque les auteurs trouvèrent que les deux tolylphénylkétones de MM. Merz et Kollaritz, soumis à l'action de la chaleur en présence de l'oxyde de plomb et de la poudre de zinc, se conduisent très-différemment.

La modification liquide donne, en effet, de l'anthraquinone, tandis que le composé solide n'en donne pas. Le benzyltoluène et le tolylphénylkétone solide appartenant à la même série, il paraissait très-étonnant que le benzyltoluène et le tolylphénylkétone liquide puissent être transformés en anthracène, tandis que ce n'est pas le cas pour le tolylphénylkétone solide. L'explication de ce fait se trouve dans l'observation faite par MM. Zincke et Plascuda, que le benzyltoluène contient deux isomères, dont l'un donne de l'anthracène et dont l'autre donne, par l'oxydation, de l'acide parabenzoylbenzoïque.

Les auteurs se sont attachés surtout à l'étude des deux tolylphénylkétones qu'ils ont séparés l'un de l'autre par des cristallisations et des distillations fractionnées.

Le kétone liquide donne par l'oxydation, au moyen du chromate de potasse et de l'acide sulfurique, de l'acide parabenzoylbenzoïque et de l'acide β- benzoylbenzoïque, qui séché sur l'acide sulfurique fond à 86-87 degrés, et séché à 100 degrés fond à 128 degrés. Ce dernier acide s'obtient en très-petite quantité; s'il appartient à la série 1.2, il n'y a rien d'étonnant à ce que cet acide soit peu stable en présence d'un oxydant aussi puissant.

Lorsqu'on oxyde le tolylphénylkétone au moyen du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, on obtient, en reprenant le produit de la réaction avec de la benzine, et en traitant le résidu provenant de l'évaporation de la benzine avec de la potasse caustique, une quantité appréciable d'anthraquinone. L'acide précipité de la solution alcaline est de l'acide parabenzoylbenzoïque presque pur; les auteurs n'y ont pas trouvé d'acide β- benzoylbenzoïque.

MM. Plascuda et Zincke ont également remarqué la formation de l'anthraquinone par l'oxydation du benzyltoluène au moyen du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique; dans ce cas aussi, l'anthraquinone serait un produit direct d'oxydation du benzyltoluène.

Le tolylphénylkétone solide donne, par l'oxydation au moyen du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique, de l'acide parabenzylbenzoïque; en oxydant au moyen du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, on n'obtient point d'anthraquinone, mais beaucoup d'acide parabenzoylbenzoïque et une petite quantité d'un acide fondant à une température beaucoup plus élevée.

Le kétone solide, chauffé avec de la poudre de zinc, ne donne pas d'anthracène, mais une huile distillant à 279-280 degrés (correspondant à 285-286 degrés), et qui, soumise à l'analyse, donna les nombres demandés par la formule du benzyltoluène. Cette huile donne, par l'oxydation avec le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, de l'acide parabenzylbenzoïque. Cet hydrocarbure est le parabenzyltoluène; lorsqu'on le dirige dans un tube chauffé au rouge, il n'est pas attaqué, tandis que, comme on le sait, le mélange des deux benzyltoluènes soumis à la même expérience donne de l'anthracène.

Les deux benzyltoluènes donnent les séries suivantes de dérivés.

Les dérivés du β- benzyltoluène (probablement orthobenzyltoluène) sont :

1° Acide benzylbenzoïque fondant à 85 degrés.

2° Tolylphénylkétone liquide.

3° Anthracène.

4° Anthraquinone.

Le parabenzyltoluène donne :

1° Acide benzoylbenzoïque fondant à 194 degrés.

2° Tolylphénylkétone fondant à 57 degrés.

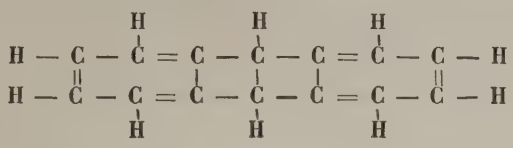
Les faits suivants s'opposent à considérer l'anthracène comme un dérivé *para* du benzol :

1° Le parabenzyltoluène chauffé au rouge ne donne pas d'anthracène.

2° Le paratolylphénylkétone soumis à l'oxydation ne donne pas d'anthraquinone.

3° Il n'en donne également pas lorsqu'on le dirige sur de l'oxyde de plomb et de la poudre de zinc chauffés au rouge.

Il n'y a, par conséquent, pas de raisons pour abandonner l'ancienne formule de l'anthracène :



(*Beritchte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 16 et suiv.)

Sur la carbodiphénylimide.

Par M. W. Weith.

La désulfuration des sulfo-urées mono-substituées transforme celles-ci en cyanamides correspondantes, tandis que l'action des oxydes métalliques sur les sulfo-urées bisubstituées détermine la formation d'urées par le remplacement du soufre au moyen de l'oxygène. Ainsi, la diphénylsulfo-urée chauffée avec une solution alcoolique de potasse caustique donne la diphényl-urée ou carbanilide.

L'auteur supposa que la réaction se passait de la même manière dans les deux cas, c'est-à-dire qu'il se formait d'abord une cyanamide substituée, laquelle se transformait par assimilation d'eau en urée correspondante. L'expérience suivante prouve la justesse de cette hypothèse. La sulfocarbanilide, traitée en solution dans la benzine bouillante par un excès d'oxyde de mercure, se transforme en carbanilide, en très-petite quantité, et surtout en diphénylcyanamide $C^{13}H^{10}N^2$.

La réaction peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$CS\begin{cases} -N\begin{cases} -C^6H^5 \\ -H \end{cases} \\ -N\begin{cases} -H \\ -C^6H^5 \end{cases} \end{cases} + HgO = HgS + H^2O + C\begin{cases} =N.C^6H^5 \\ =N.C^6H^5 \end{cases}$$

D'après sa formation, le nouveau composé peut être considéré comme un isomère de la diphénylcyanamide normale $N\begin{cases} -CN \\ =(C^6H^5)_2 \end{cases}$. L'auteur propose de lui donner le nom de *carbodiphénylimide* ou *diphénylcarbamide*.

La carbodiphénylimide se transforme, lorsqu'elle est exposée sur de l'acide sulfurique, en un corps peu soluble, fondant à 168 - 170 degrés. L'acide chlorhydrique gazeux donne, dans une solution benzolique de carbodiphénylimide, un précipité cristallin, blanc, correspondant à la formule $C^{13}H^{10}N^2.HCl$.

Action de l'eau sur la carbodiphénylimide. — Le nouveau composé s'empare facilement d'une molécule d'eau pour passer à l'état de diphénylurée.

Le chlorhydrate de carbodiphénylimide mélangé à de l'alcool se réduit en une solution fortement acide ; cette solution évaporée dégage des torrents d'acide chlorhydrique, tandis qu'il se sépare de longues aiguilles blanches. Ces cristaux possèdent tous les caractères et la composition de la diphényl-urée ou carbanilide.

La présence d'un acide n'est pas nécessaire à la transformatiou de la carbodiphénylimide en carbanilide ; cette transformation s'opère également en traitant le chlorhydrate de carbodiphénylimide avec une solution étendue de soude caustique ou avec de l'alcool aqueux et bouillant.

L'équation suivante rend compte de cette réaction :

$$\underbrace{C\begin{cases} =N.C^6H^5 \\ =N.C^6H^5 \end{cases}}_{\text{Carbodiphénylimide.}} + H^2O = \underbrace{C=O\begin{cases} -N\begin{cases} -C^6H^5 \\ -H \end{cases} \\ -N\begin{cases} -H \\ -C^6H^5 \end{cases} \end{cases}}_{\text{Dyphényl-urée.}}$$

Action de l'aniline sur la carbodiphénylimide. — Ces deux corps s'unissent directement pour former l'α - triphénylguanidine, dont le chlorhydrate possède la formule :

$$C^{19}H^{17}N^3.HCl + H^2O$$

Le chlorhydrate d'α- triphénylguanidine se transforme par l'action de l'ammoniaque en base cristalline et fondant à 143 degrés.

La carbodiphénylimide qui a séjourné pendant longtemps sur de l'acide sulfurique se combine également à l'aniline pour former l'α- triphénylguanidine.

L'action de l'aniline sur la carbodiphénylimide peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$\underbrace{C\begin{cases} = N.C^6H^5 \\ = N.C^6H^5 \end{cases}}_{\text{Carbodiphénylimide.}} + \underbrace{N\begin{cases} - H \\ - C^6H^5 \\ - H \end{cases}}_{\text{Aniline.}} = \underbrace{C\begin{cases} - N\begin{cases} - C^6H^5 \\ - H \end{cases} \\ = N.C^6H^6 \\ - N\begin{cases} - H \\ - C^6H^5 \end{cases} \end{cases}}_{\alpha\text{- Triphénylguanidine.}}$$

L'ammoniaque se combine également à la carbodiphénylimide; il en résulte probablement de la diphénylguanidine.

Action de l'hydrogène sulfuré sur la carbodiphéqylimide. — La facilité avec laquelle la carbodiphénylimide se transforme en diphényl-urée par l'assimilation d'une molécule d'eau pouvait faire supposer que l'hydrogène sulfuré la convertirait en sulfocarbanilide.

$$\underbrace{C\begin{cases} N.C^6H^5 \\ N.C^6H^5 \end{cases}}_{\text{Carbodiphénylimide.}} + H^2S = \underbrace{C = S\begin{cases} - N\begin{cases} - C^6H^5 \\ - H \end{cases} \\ - N\begin{cases} - H \\ - C^6H^5 \end{cases} \end{cases}}_{\text{Sulfocarbanilide.}}$$

Cette réaction s'exécute en partie, mais elle va plus loin, et la carbodiphénylimide se transforme en aniline, sulfure de carbone et α triphénylguanidine, etc.

L'équation suivante explique de la manière la plus simple cette transformation :

$$\underbrace{C\begin{cases} = N.C^6H^5 \\ = N.C^6H^5 \end{cases}}_{\text{Carbodiphénylimide.}} + 2H^2S = CS^2 + \underbrace{2(C^6H^5.NH^2)}_{\text{Anilide.}}$$

La formation de l'α- triphénylguanidine s'explique par le fait que le carbodiphénylimide se transforme par l'action de l'aniline en triphénylguanidine.

Les réactions observées avec la carbodiphénylimide sont analogues à celles que présente la cyanamide simple. Cette dernière donne, en effet, avec l'eau de l'urée, avec l'ammoniaque de la guanidine, et avec l'hydrogène sulfuré de la sulfo-urée.

L'auteur estime avoir résolu, par cette étude, la question de la structure de la carbodiphénylimide.

Par analogie, on peut donner à la cyanamide la formule de constitution $C\begin{cases} = NH \\ = NH \end{cases}$, en faisant, cependant, une restriction en faveur de la formule $C\begin{cases} \equiv N \\ - NH^2 \end{cases}$, qui explique aussi bien un certain nombre de réactions que la formule précédente.

L'auteur se propose de résoudre cette question par l'étude d'un des isomères de la carbodiphénylimide qu'il a obtenu en faisant agir le chlorure de cyanogène sur la diphénylamine.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 10 et suiv.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 26 janvier. — Diverses réactions des composés oxygénés de l'azote; par M. Berthelot. — « J'ai établi la chaleur de formation des oxydes de l'azote, je vais montrer l'application de ces données à plusieurs réactions intéressantes, telles que les transformations

et décompositions réciproques des oxydes de l'azote, l'action des métaux sur l'acide azotique, sa transformation en ammoniaque, les cinq modes de décomposition de l'azotate d'ammoniaque types des décompositions multiples que peut subir une seule et même matière explosive, la formation thermique des azotates solides et celle de l'acide azotique hydraté depuis les éléments, » etc., etc.

— Production de la levûre dans un milieu minéral sucré; par M. Pasteur. — « J'ai annoncé autrefois et établi par des preuves que je considérais comme décisives que, non-seulement il ne se forme pas d'ammoniaque pendant la fermentation alcoolique comme on le croyait avant moi, mais que l'ammoniaque ajoutée à des moûts en fermentation disparaît pour contribuer à la formation des cellules du ferment, matière riche en principes azotés.

J'ai prouvé, en outre, que la levûre alcoolique peut se multiplier dans un milieu composé de sucre pur, en solution aqueuse, d'un sel d'ammoniaque et des cendres de levûre ou des phosphates alcalins et terreux, entre autres ceux de potasse et de magnésie. Il est assurément peu d'expériences plus propres à nous éclairer sur la nature de la levûre et sur celle de la fermentation alcoolique. On y trouve également la première preuve que les matières albuminoïdes de certains êtres vivants peuvent se constituer par le sucre et l'ammoniaque, par les phosphates et les sulfates minéraux, à l'abri de la lumière et de la matière verte.

Cette expérience était en contradiction formelle avec la théorie de la fermentation proposée par Liebig; aussi, le célèbre chimiste allemand refusa de croire que les résultats précédents fussent vrais; du moins, profitant des difficultés que j'avais éprouvées à bien réussir l'expérience dont je parle, il essaya de trouver dans ces difficultés mêmes une fin de non-recevoir de son exactitude.

Liebig a consacré une bonne partie du mémoire qu'il a publié en 1870 (1) à la critique de mes propositions sur la formation de la levûre par les substances minérales et le sucre. Après avoir fait diverses hypothèses sur la formation des substances albuminoïdes dans les plantes, formation qu'il considère comme une des plus grandes énigmes de la nature organique, il discute mes résultats et conclut en ces termes :

« J'ai répété un grand nombre de fois, avec le plus grand soin, l'expérience de M. Pasteur, et j'ai obtenu les mêmes résultats, sauf la formation de la levûre. »

L'Académie se rappellera peut être la réponse que j'ai faite à M. Liebig en 1871; je lui offris la nomination d'une commission prise dans le sein de l'Académie des sciences, devant laquelle je répéterais mon expérience. Si M. Liebig eût accepté, j'aurais produit devant les membres de la commission autant de levûre que M. Liebig aurait pu raisonnablement en demander.

Aujourd'hui, je viens placer sous les yeux de l'Académie une expérience qui réalise, d'une façon encore différente et avec plus d'évidence, les résultats auxquels je suis arrivé en 1858.

Dans mon travail sur la bière, j'ai annoncé que j'avais trouvé le moyen de mettre en œuvre les ferments organisés dans un état de pureté irréprochable. Il en résulte que je puis déposer dans un milieu minéral sucré de la levûre tout à fait pure, sans mélange des moindres germes d'organismes étrangers à sa nature. Je puis, d'autre part, à l'aide des dispositions que j'ai maintes fois décrites devant l'Académie, manier un liquide à l'abri de l'air commun, sans qu'il puisse recevoir de celui-ci aucun germe capable de se développer ultérieurement. C'est ainsi que la levûre pure, semée dans un liquide également pur, y vit sans être gênée par les infusoires ou par les levûres lactiques, » etc.

— Réponse à M. Pasteur, concernant la transformation de la levûre de bière en *penicillium glaucum*; par M. Trécul. — « M. Pasteur, qui, dans chacune de ses communications, se plaint d'être attaqué sans raison par ses adversaires, est, en réalité, toujours le provocateur. Aujourd'hui encore, sans avoir le prétexte d'un fait nouveau à communiquer à l'Académie, il répète ce qu'il a dit plusieurs fois déjà contre les observations de Turpin, de MM. Hoffmann et Trécul.

Il met sous les yeux de l'Académie une de ses anciennes expériences, représentée par un

(1) Voir *Moniteur scientifique*, février 1872.

grand ballon surmonté de deux tubes recourbés, et contenant environ deux litres d'une solution de sucre additionnée de tartrate d'ammoniaque et de cendres de levûre. Cette liqueur ayant été ensemencée de levûre de bière, M. Pasteur nous dit : « L'Académie le « voit, la levûre vit très-bien dans un pareil milieu ; elle s'y multiplie, et bientôt la fermen- « tation est très-énergique. »

Qu'est-ce que cela prouve? Absolument rien contre la *génération* dite *spontanée* de la levûre. De ce que la levûre de bière toute formée végète parfaitement dans une liqueur qui renferme tous les éléments nécessaires à sa nutrition, il n'en résulte pas que des cellules de cette levûre ne puissent être produites par des matières plasmatiques ou albuminoïdes en dissolution.

Après quelques objections à la théorie de M. Liebig, M. Pasteur termine sa communication en disant que, si l'on enlève le liquide, en conservant la levûre déposée au fond du ballon, on ne voit pas cette levûre croître en *penicillium*, bien que des spores de *penicillium* semées par-dessus se développent en reproduisant la forme initiale.

Cette simple assertion de M. Pasteur et le seul grand vase en partie plein de liquide, qu'il met sous nos yeux, ne nous font pas connaître les conditions précises dans lesquelles il prétend avoir fait son expérience. En tout cas, il est manifeste que ces conditions sont loin de réaliser celles dans lesquelles Turpin et moi avons fait nos observations. Lors même que M. Pasteur eût effectué la décantation de la plus grande partie du liquide dans lequel la levûre a végété, cela ne changerait pas suffisamment le genre de vie de celle-ci, qui resterait toujours entourée par la liqueur dans laquelle elle est née.

Or, d'après M. Pasteur, la levûre de bière est une *anaérobie*, c'est-à-dire qu'elle vit dans un liquide privé d'oxygène libre; pour qu'elle devienne *mycoderma* ou *Penicillium*, qui sont des *aérobies*, il faut de toute nécessité, dans des circonstances favorables, la placer dans l'air; car, sans cela, ainsi que le nom l'indique, il n'y a point d'*aérobie* possible.

Pour obtenir la transformation de la levûre de bière en *mycoderma cervisiæ* ou en *penicillium glaucum*, il faut accepter les conditions dans lesquelles ces deux formes ont été obtenues. Si M. Pasteur persiste à tenir la levûre dans des milieux qui ne peuvent donner la modification voulue, il est clair que ses résultats seront toujours négatifs.

M. Pasteur réplique que, dans les circonstances réalisées par Turpin et par M. Trécul, le *penicillium* provient de spores tenues en suspension dans l'air. Cette assertion est sans fondement, pour deux raisons : 1° parce que, dans l'air en repos, il n'existe pas de spores de *penicillium* en suspension, leur densité ne le permettant pas; 2° parce que la levûre de bière passe de deux manières à l'état de *penicillium* : A, directement, en produisant un filament à longues cellules, qui se ramifie et se termine par un pinceau de conidies; B, en donnant d'abord un filament à cellules courtes, elliptiques, qui émet latéralement des rameaux à courtes cellules aussi, et constitue de la sorte, ainsi que je l'ai dit antérieurement après Turpin, le *mycoderma cervisiæ*, dont l'extrémité ou celle de ses branches finit par produire des cellules plus longues qui engendrent les pinceaux du *penicillium*.

Comme cette dernière forme présente à la fois l'*état mycodermique* vers la base, et les *pinceaux* du *penicillium* au sommet, il est prouvé du même coup que le *penicillium* peut naître du *mycoderma cervisiæ*, et que le *penicillium* et le *mycoderma* sont engendrés par la levûre.

Les formes *mycoderma* et *penicillium* étant réunies sur le même individu, il est démontré, comme je l'ai plusieurs fois répété, que les négations de M. Pasteur sont vaines, en ce qui regarde la parenté de ces deux formes, qu'il considère comme tout à fait étrangères l'une à l'autre, ainsi qu'à la levûre de bière. »

M. Pasteur. — M. Trécul ne m'a pas compris. J'ai dit : on décante, on enlève le liquide, on laisse rentrer de l'air et de l'air pur, et jamais on n'aperçoit trace de penicillium; au contraire, la levûre se développe parfaitement. Cependant les conditions sont bien celles que réclame M. Trécul.

M. Trécul. — C'est votre opinion, voilà tout. Eh bien, je prendrai de votre levûre, là, sous les yeux de l'Académie, et j'en ferai sortir du penicillium.

M. Pasteur. — Oui, en la laissant exposée dans de l'air ordinaire, chargé de poussières, il tombera sur la levûre des germes de penicillium, et naturellement, avec la levûre se déve-

loppera concurremment du penicillium; mais l'un ne sera pas la transformation de l'autre. Et vous, M. Fremy, qu'avez-vous à objecter à ma démonstration?

M. Fremy. — Tout. Je répondrai à mon heure.

M. Pasteur. — Elle est bien longue à venir, votre heure!

— Acétylène liquéfié et solidifié sous l'influence de l'effluve électrique; par MM. P. et A. Thenard.

En soumettant à l'action de l'effluve électrique, dans l'appareil de M. Arn. Thenard, MM. Thenard ont observé que ce gaz se condense avec une grande rapidité, 4 à 5 centimètres cubes par minute, et qu'il laisse bientôt sur les parois intérieures de l'appareil un corps solide, d'apparence vitreuse, plutôt cornée, d'une grande dureté et d'une couleur lie de vin.

Soumis à l'analyse, ce corps donne exactement la formule élémentaire de l'acétylène gazeux. Ce corps s'est d'ailleurs jusqu'ici montré réfractaire à tous les dissolvants, même à l'acide nitrique fumant, qui, à froid, n'a sur lui aucune action immédiate.

Jusqu'ici les auteurs ne sont pas parvenus à distiller l'acétylène solide; cependant, partageant les soupçons de M. Berthelot, ils ne sont pas éloignés de croire que le corps qu'ils ont obtenu est du bitumène ou un analogue.

En variant leur expérience, ils ont également obtenu un corps liquide, qui, évidemment, a la composition élémentaire de l'acétylène gazeux; mais quelle en est la condensation? C'est également ce qu'ils ne peuvent encore dire. Ce corps est bien plus difficile à préparer que le précédent; aussi n'en ont-ils pu jusqu'à présent obtenir que de trop petites quantités pour en faire l'analyse et en donner la densité de vapeur.

M. Berthelot. — Cette expérience montre très-nettement la puissance de condensation de l'effluve électrique. L'acétylène est un des gaz qui se condensent le plus facilement. La benzine n'est que de l'acétylène condensé. En condensant encore la benzine sous l'action du chlorure de zinc, on obtient un corps solide qui n'est pas volatil à la température de fusion du verre : j'ai appelé ce corps « bitumène. » Le composé obtenu par M. Thenard doit être de même ordre, peut-être encore plus condensé.

— Recherches expérimentales sur les anneaux colorés de Newton; par M. P. Desains.

— Nouveau mémoire de M. A. Ledieu.

— Sur l'enseignement de la mécanique appliquée, donné par Poncelet; par le général Morin.

— M. Daubrée fait part à l'Académie d'observations faites par M. le professeur Nordenskööld, pendant un séjour que ce savant a fait l'été dernier dans les régions polaires. Ces observations font suite à celles qui ont déjà été communiquées de la part de l'intrépide voyageur, il y a quelques mois, d'après des lettres écrites du Spitzberg; elles concernent particulièrement la poussière charbonneuse avec le fer métallique qu'il avait signalée dans ces régions, la constitution des vastes glaciers qu'il a explorés au milieu des plus grands dangers, et enfin les gisements de plantes fossiles qui y sont aujourd'hui reconnus dans cinq étages distincts.

— M. Fremy fait hommage à l'Académie d'une brochure qu'il vient de publier et qui a pour titre : *Le métal à canon*. Voici l'analyse que donne M. de Parville de cette brochure, qui est en vente chez G. Masson, au prix de 2 fr. 50.

« Il y a longtemps que M. Fremy annonçait, après ses recherches sur l'acier, que l'industrie française était en mesure de donner à l'artillerie une sorte d'acier doux qui remplacerait le bronze avec avantage dans la confection des bouches à feu. Le ministre de la guerre chargeait M. Fremy d'initier le service de l'artillerie au mode de préparation du métal qui lui paraissait le plus propre à la fabrication des canons.

Les expériences sur l'aciération furent entreprises dans l'usine de M. Dalifol, avec le concours de M. le commandant d'artillerie de Lahitolle. Elles ont paru concluantes. C'est le résumé de ses recherches avec le rapport au ministre que transmet aujourd'hui M. Fremy. La pratique industrielle est venue confirmer les principes énoncés par M. Fremy, et ils seront appliqués dans les principales fonderies de canons.

On sait maintenant les inconvénients du bronze pour la confection des bouches à feu; il

manque d'élasticité, mais il peut s'obtenir de qualités toujours les mêmes. Quant à l'acier, il est bien plus difficile à obtenir constamment de qualité identique; il y a incertitude dans la fabrication et dans le résultat. M. Fremy a cherché un alliage de fer n'étant ni la fonte, ni le fer, ni l'acier dur et trempant, mais un alliage particulier qui, par sa composition et ses propriétés, vînt se placer entre le fer et l'acier. C'est à ce corps qu'il a appliqué la dénomination de « métal à canon. »

On peut obtenir ce métal avec une grande facilité, en faisant fondre une partie de bon acier trempant avec trois parties de fer. Cette méthode synthétique, qui rappelle le mode ordinaire de préparation des alliages, donne à la fabrication du métal à canon une régularité complète; elle permet également, en faisant varier la proportion de fer et d'acier, de produire tous les degrés de dureté que le service de l'artillerie pourrait demander ultérieurement. L'alliage normal au tiers d'acier peut s'obtenir par grandes masses homogènes; il offre la dureté et surtout l'élasticité qu'exige la confection des nouvelles bouches à feu. Transformé en tubes qui sont soumis ensuite à l'épreuve de la poudre, il se dilate et revient exactement à ses formes premières, condition essentielle pour la justesse du tir. Lorsque les tubes se brisent par une charge de poudre exagérée, au lieu de produire des éclats, ils se déchirent en quelque sorte, sans donner lieu à des projections redoutables.

La qualité du métal à canon repose uniquement sur la pureté de ses deux éléments constitutifs, le fer et l'acier. Ces deux corps doivent donc être soumis, avant leur emploi, aux analyses chimiques les plus rigoureuses. M. Fremy est d'avis qu'il faut demander le métal à canon à l'industrie privée; il faut mettre à contribution l'habileté de nos fabricants. On a parlé bien souvent, dit-il, des canons Krupp; n'oublions pas que si cet industriel est parvenu à donner aux engins de la guerre la perfection qu'on leur connaît, c'est que depuis un grand nombre d'années il a établi leur fabrication sur une base réellement scientifique.

Dans son usine rien n'est livré au hasard, des chimistes analysent constamment les matières premières et les produits fabriqués; l'élément scientifique et industriel est intimement lié à l'élément militaire; des officiers d'artillerie sont attachés à la fabrication et en suivent tous les détails; des sommes considérables sont consacrées à des expériences nouvelles faites sur les différents alliages qui peuvent convenir à la fabrication des bouches à feu. Chaque métal essayé conserve en quelque sorte son dossier qui indique sa composition chimique, ses avantages, ses inconvénients.

Nous aussi, conclut M. Fremy, nous avons des fabricants d'acier de première valeur qui ne le cèdent pas à ceux de l'étranger; ils seront heureux d'accepter le concours de nos officiers d'artillerie, si instruits et si habiles, qui peuvent seuls déterminer les conditions que doit remplir l'alliage destiné à la confection des bouches à feu. La question du métal à canon sera donc résolue quand on voudra.

— L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un membre qui remplira, dans la section d'anatomie et zoologie, la place laissée vacante par le décès de M. Coste.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 58,

M. P. Gervais obtient	33	suffrages.
M. Alp. Milne-Edwards	24	—
M. C. Dareste	1	—

M. P. Gervais, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu. Sa nomination sera soumise à l'approbation du Président de la République.

— Instruction pour le voyage en Tunisie de M. Doumet-Adanson; par M. E. Cosson.

— Note sur le magnétisme; par M. J.-M. Gaugain.

— Nouvelles recherches sur la réunion bout à bout des fibres nerveuses sensitives avec des fibres nerveuses motrices; par M. A. Vulpian. — Voici en quels termes l'*Union médicale* rend compte de cette communication :

M. le professeur Vulpian vient de donner un bel exemple de sincérité scientifique en montrant qu'une de ses expériences de physiologie, qui avait eu un immense retentissement lorsqu'elle fut présentée à l'Académie par M. Flourens, en 1863, n'est pas aussi probante qu'on l'avait cru.

Voici le fait : Les fibres nerveuses des nerfs sensitifs et les fibres nerveuses des nerfs mo-

teurs ont une structure identique. Il s'agissait de savoir si, anatomiquement semblables, ces fibres ont les mêmes propriétés physiologiques, c'est-à-dire si l'on peut, dans certaines circonstances, leur faire accomplir des fonctions semblables. M. Vulpian et son collaborateur, M. Philippeaux, coupèrent le nerf hypoglosse (moteur) et le nerf lingual (sensitif), puis ils réunirent par une suture le bout central du nerf lingual avec le bout périphérique du nerf hypoglosse. Trois mois après cette opération, mettant à découvert le segment central du lingual et le séparant de l'encéphale par une section transversale, ils virent qu'en le pressant entre les mors d'une pince, ils déterminaient des mouvements très-considérables de la moitié correspondante de la langue. Ils en avaient conclu que la propriété physiologique des fibres nerveuses de fonctions différentes n'est pas elle-même essentiellement différente dans les sensitives et dans les motrices.

Aujourd'hui M. Vulpian revient sur la valeur de cette interprétation, et il y revient à l'aide de découvertes qui lui sont propres. Il a nettement établi qu'une des branches de la corde du tympan accompagne le nerf lingual dans sa distribution à la langue. Le nerf lingual, par conséquent, contient, dans tout son parcours, des fibres anastomotiques provenant, par la corde du tympan, d'un nerf moteur, le facial. Il devenait donc indispensable d'examiner si les excitations portées sur le bout central du lingual, lorsque le segment périphérique du nerf hypoglosse est régénéré, sont transmises à ce segment par les fibres sensitives du nerf lingual, ou par les fibres anastomotiques de la corde tympanique. Or, après expériences faites, expériences dont nous ne pouvons ici reproduire les détails, M. Vulpian arrive à cette conclusion que la réunion bout à bout du lingual et de l'hypoglosse ne saurait plus être invoquée comme prouvant que les excitations des fibres sensitives peuvent se transmettre librement à des fibres motrices. La question est à reprendre de nouveau, et l'identité de la propriété physiologique de toutes les fibres nerveuses reste en litige jusqu'à plus ample examen.

— Organogénie comparée de l'androcée dans ses rapports avec les affinités naturelles (classe des polygonoïdées et des cactoïdes); par M. A. Chatin.

— Recherches sur les végétaux silicifiés d'Autun. Étude du genre myelopteris; par M. B. Renault.

— Sur la présence d'une proportion considérable de nitre dans deux variétés d'*Amarantus*; par M. A. Boutin. — L'auteur, qui déjà avait présenté une Note qui avait attiré l'attention sur la présence du nitre dans l'*Amarantus Butini* (1), a répété ses expériences sur d'autres espèces d'amarantacées, variétés d'origine exotique et que l'on cultive aujourd'hui dans nos climats comme plantes d'ornement, et en particulier l'*Amarantus atropurpureus* et l'*Amarantus melancholicus ruber*.

L'analyse qu'il a faite de chacune de ces deux plantes lui a démontré que l'*Amarantus ruber*, desséché à 100 degrés, contient 16 pour 100 d'azotate de potasse, ce qui donne 22 grammes d'azote par kilogramme de la plante à l'état sec, et 72 grammes de potasse.

L'*Amarantus atropurpureus*, à l'état sec, contient 22.77 pour 100 d'azotate de potasse; 1 kilogramme de la plante renferme, par conséquent, 31 grammes d'azote et 103^{gr}.5 de potasse.

N'est-il pas permis de penser que, dans un avenir plus ou moins rapproché, cette famille des Amarantacées sera cultivée pour suppléer aux engrais azotés, dont les sources tarissent, et que l'agriculture réclame néanmoins chaque année en quantités toujours croissantes?

M. Boussingault fait observer que l'*Amarantus* est une plante des Indes, et, comme toutes ces plantes, jouit de la propriété d'absorber de grandes quantités de nitrate de potasse, lorsqu'il y en a dans le sol, bien entendu, car elle n'en fabrique pas par elle-même. C'est un bon collecteur de salpêtre et elle est intéressante à ce point de vue et pas autrement.

— Sur la théorie du vol des oiseaux; par MM. H. et L. Planavergne. — M. Marey vient de communiquer à l'Académie un extrait de travaux remarquables, qui l'ont conduit à la découverte d'un principe expliquant les faits les plus obscurs du vol des oiseaux.

Je prie de vouloir bien me permettre de rappeler que j'avais déjà formulé le même principe, ainsi que le constate une brochure que je joins à ce mémoire. M. Marey, en arrivant au même résultat par une autre voie, a mis le principe hors de toute contestation.

---

(1) *Moniteur scientifique*, mars 1873.

— Sur une carte statistique figurant la répartition de la population de Paris ; par M. Vauthier.

— M. le docteur Déclat adresse une Note concernant l'efficacité des injections d'acide phénique dans la vessie, et de l'administration interne du même acide dans les cas de cystite avec urines ammoniacales.

M. Pasteur avait prévu l'efficacité de l'acide phénique dans ces cas et cela ne fait que confirmer la théorie qu'il a exposée ; ce n'est pas, du reste, la première fois que l'acide phénique a été recommandé en injections dans la vessie. M. Déclat déclare lui-même les avoir employées en 1865 comme efficaces contre le catarrhe de la vessie.

— M. A. Vulpian présente sa candidature pour la place laissée vacante dans la section de médecine et chirurgie par le décès de M. Nélaton.

— Sur les propriétés géométriques des fractions rationnelles ; par M. F. Lucas. Note présentée par M. Résal.

— Détermination des nombres pluckériens des enveloppes ; par M. H.-G. Zeuthen.

— Sur la théorie des équations numériques ; par M. Laguerre.

— Sur la rupture des aiguilles aimantées. Note de M. E. Bouty, présentée par M. Jamin.

— Sur quelques particularités relatives à l'efflorescence des deux hydrates formés par le sulfate de soude. Note de M. D. Gernez, présentée par M. Pasteur.

— Réaction du chlorure d'argent sur le biiodure de phosphore. Note de M. Arm. Gautier, présentée par M. Wurtz.

— Sur l'isomérie du térébenthène et du térébène, au point de vue physique. Note de M. J. Riban, présentée par M. Balard.

— Sur les altérations de la moelle, consécutives à l'arrachement et à la résection du nerf sciatique chez le lapin. Note de M. G. Hayem, présentée par M. Cl. Bernard.

— Sur le régime pluvial de la zone torride, dans les bassins des océans Indien et Pacifique ; par M. V. Raulin.

— Note à propos de nouvelles expériences de M. Tyndall, sur la transparence acoustique de l'air ; par M. W. de Fonvielle.

— Sur la production de cristaux d'oxalate de chaux et de phosphate ammoniaco-magnésien ; par M. E. Monnier. — « 1° Lorsque des liquides de densité différente peuvent produire un précipité très-dense, comme, par exemple, une solution de sel marin reposant sur un bain de sous-acétate de plomb, le mélange de ces deux liquides pourra se faire en quelques jours. En effet, dans ce cas, le chlorure de plomb, en se précipitant, produit un faible mouvement ou remous dans les liqueurs et active leur combinaison.

2° Lorsque les liqueurs d'affinité différente ne doivent pas produire de précipité, leur mélange se fera très-lentement. Si l'on fait reposer un tube rempli d'eau préalablement colorée en bleu par la teinture de tournesol, sur un bain d'acide sulfurique concentré, il se produira, à l'orifice du tube, une petite colonne rouge dont la hauteur augmentera de 2 ou 3 centimètres en vingt-quatre heures, et il faudra plusieurs jours pour que la teinture passe complétement au rouge. »

Séance du 2 février. — Note sur le magnétisme ; réponse à M. Gaugain ; par M. Jamin. — Cette réponse assez brutale montre que M. Jamin n'est pas très-patient et que la contradiction lui est désagréable. Voici, en effet, ce que nous extrayons de sa réponse :

« Je prie l'Académie de vouloir bien se rappeler que j'ai mesuré tout récemment la tension magnétique développée sur une barre de fer doux par une ou deux bobines disposées en divers points de sa longueur. J'ai réussi à donner la formule de cette tension pour les barres infinies, à montrer qu'elle est proportionnelle à leur section, à en déduire ce qui se passe lorsqu'elles sont limitées à une longueur finie, et enfin à prouver que, s'il y a deux bobines, l'intensité développée entre elles est la somme ou la différence des intensités individuelles quand les courants sont contraires ou parallèles. J'ai terminé en disant que ces faits me paraissent nécessiter une *modification* dans la théorie d'Ampère, me réservant de spécifier cette modification. On le voit, cette question a été traitée avec un grand soin et résumée par une loi générale très-simple, qui permet de calculer la tension en un point quel-

conque d'une barre quelconque. Je crois que, dans toutes les questions de physique, il est toujours nécessaire de commencer par ces solutions expérimentales avant d'aborder les questions théoriques qui doivent les expliquer.

« Aussitôt après la publication de ce Mémoire, M. Gaugain s'est empressé de traiter la même question par la méthode qui lui est propre, mais sans aucune mesure et sans citer aucun nombre. Il se contente de donner, en gros, quelques indications sur l'allure générale des lignes qu'il nomme *courbes de désaimantation*, dans le cas de deux bobines accouplées. Autant mes résultats sont précis, autant les siens demeurent vagues. C'est en s'appuyant sur ces données qu'il croit pouvoir proposer de mes expériences une explication générale et conclure qu'elles ne font que vérifier la théorie des sélénoïdes, » etc., etc.

M. Jamin termine ensuite par cette prière assez hautaine :

« J'éprouve un vif regret d'avoir été contraint de livrer à la publicité une idée générale qui n'est point encore suffisamment mûrie, mais que j'appuierai, chemin faisant, de preuves nombreuses. Je serais, je dois l'avouer, très-reconnaissant à M. Gaugain, s'il voulait bien, après la publication de mes Notes, ne pas tant se dépêcher de les commenter, de continuer mes recherches et d'en tirer des conséquences ; surtout de ne pas se poser, comme il le fait aujourd'hui, en contradicteur des idées théoriques que j'annonce, avant même qu'elles ne soient publiées et connues de lui. »

M. Jamin a certainement raison au fond, seulement la forme de sa réprimande n'est pas, en sa qualité d'académicien, assez paternelle.

— M. Dumas met sous les yeux de l'Académie un tube dans lequel MM. P. et Arn. Thénard ont obtenu la condensation d'une quantité considérable d'acétylène, sous l'influence de l'effluve électrique. M. le Secrétaire perpétuel fait remarquer toute l'importance que présente la voie nouvelle, ouverte par ces recherches, au point de vue des relations qu'elles permettent d'entrevoir entre les réactions du laboratoire et les phénomènes qui s'effectuent dans les plantes.

— M. Le Verrier présente à l'Académie la suite des positions et de la description des nouvelles nébuleuses de l'hémisphère boréal, découvertes et observées par M. Stéphan.

— M. Dumas donne des nouvelles de M. Regnault, actuellement installé à Auteuil. La santé de l'illustre académicien est notablement améliorée.

— L'Académie procède à la nomination d'un correspondant, pour la section d'astronomie, en remplacement de M. Airy, nommé associé étranger.

Sur 48 votants : majorité, 25.

M. Tisserand obtient..... 25 suffrages.
M. Stéphan..... 23 suffrages.

Il y a un billet blanc.

— Sur le canal d'irrigation du Rhône ; par A. Dumont. — Dans l'état actuel du projet, le canal dominera, sur tout son parcours, une surface totale de 200,000 hectares. Il coûtera 300 millions et pourra être terminé en quatre ans. Il serait construit en vue surtout de détruire le phylloxera.

— Des conditions dans lesquelles le plomb est attaqué par l'eau ; par M. Adolphe Bobierre, Directeur de l'École supérieure des sciences et des lettres de Nantes. — Dans une Note dont les *Comptes-rendus* de l'Académie ont reproduit les conclusions, et que le *Moniteur scientifique* a insérée intégralement, j'ai tenté de démontrer que l'altération du plomb par l'eau a surtout lieu lorsque, toutes choses égales d'ailleurs, *le métal est à la fois ou alternativement en contact avec le liquide et l'oxygène*. Cette proposition, que je développe chaque année dans mon cours depuis 1858, et dont j'ai constaté à cette époque l'exactitude sur une assez grande échelle, avait déjà été formulée, paraît-il, en 1857 par J. Smith, puis ultérieurement (en 1864) par Pettenkofer (1). J'ai voulu la soumettre de nouveau à la vérification pratique, et voici les résultats auxquels m'ont conduit mes récentes expériences :

Deux tuyaux de plomb furent mis en contact avec de l'eau distillée dans laquelle j'introduisis une solution saturée de sulfate de chaux à la dose de 15 centimètres cubes par litre.

(1) Voir *Moniteur scientifique*, numéro de janvier 1874.

L'un des tuyaux était complétement immergé, et l'autre, disposé horizontalement, n'était plongé dans l'eau que jusqu'à la moitié de sa section.

En même temps, et comparativement, je disposai dans un plat en porcelaine un amas conique de plomb en petits fragments cristallins, et j'ajoutai de l'eau séléniteuse jusqu'à moitié de la hauteur du métal.

Au bout de huit jours l'acide sulfhydrique fournissait une coloration brune appréciable dans l'eau mise en contact avec le plomb divisé, une très-faible nuance jaunâtre avec l'eau du tuyau *en partie immergé*, et des traces presque insensibles de sulfure avec le tuyau *entièrement immergé*.

L'influence de l'oxygène était donc, en résumé, manifeste, et cependant la présence du sulfate de chaux avait limité l'altération au point de rendre la carbonatation presque insensible. La même expérience ayant été effectuée avec de l'eau récemment distillée ne renfermant pas trace de calcaire, voici ce que je remarquai :

Pas d'altération très-marquée pour le tuyau complétement baigné par l'eau.

Altération marquée lorsque le tuyau était à moitié dans l'air et à moitié dans l'eau.

Enfin, *altération intense* pour le plomb divisé, mouillé et aéré. Le phénomène était tellement caractérisé que l'eau était rendue laiteuse par le carbonate en suspension dans sa masse.

Il résulte de ces expériences que le sulfate de chaux, et vraisemblablement les sels calcaires en général, préservent le plomb de l'action altérante de l'eau ; mais qu'il y a lieu, toutefois, de ne pas regarder cette préservation comme absolue lorsque le métal est au contact de l'eau et de l'air atmosphérique.

Cela serait plus vrai encore si le métal était fort divisé.

Lorsque l'eau n'est pas calcaire, la proportionnalité des corrosions est la même pour les différents cas, mais l'intensité de l'action chimique peut devenir considérable.

En réalité, le principe invoqué et discuté par les hygiénistes, au sujet de l'emploi des tuyaux de plomb, est subordonné à des questions de fait dont il importe de tenir compte. Ce qui est vrai pour un tuyau ne le serait pas pour un bac. Un tuyau agissant sous charge et constamment plein est moins attaquable qu'un tuyau amorcé à l'aide d'une pompe et dans lequel le liquide ne reste pas toujours suspendu.

Enfin, et en thèse générale, au lieu de dire : « Le plomb n'est pas attaqué par l'eau calcaire, » il conviendrait, selon moi, de formuler plus exactement la proposition en la ramenant à ces termes : *Dans les tuyaux de plomb agissant sous charge et, par suite, constamment pleins de liquide, l'eau potable n'altère pas sensiblement le métal.*

Comme on le voit, la question se trouve ainsi ramenée au cas particulier *des tuyaux*, et encore des tuyaux *pleins d'eau*. Or, c'est précisément sur ce cas que les hygiénistes doivent être fixés.

— La lecture de cette Note donne lieu à une nouvelle discussion à laquelle prennent part M. Belgrand et M. Balard. — M. Balard reproduit ce qu'il avait dit déjà dans une précédente séance, mais qu'il n'avait pas inséré aux *Comptes-rendus*. Selon lui, l'altérabilité du plomb par l'eau distillée peut être empêchée par la présence dans cette eau de quantités très-petites de matières salines ; mais toutes ne jouent pas le même rôle. Des expériences très-anciennes, et qu'il cherche en ce moment à répéter et à étendre, lui ont montré que l'action de l'eau distillée sur le plomb est nulle quand cette eau contient du sulfate ou du bicarbonate de chaux, du phosphate, borate, carbonate ou bicarbonate de soude, tandis que la présence de quantités sensiblement équivalentes de nitrate de potasse, de chlorure de calcium et de baryum, d'acétate et de formiate de soude n'empêche pas l'action. Si l'on s'en tenait à ces faits, on pourrait dire que les sels qui préviennent l'altération du plomb sont ceux dont les acides formeraient avec l'oxyde de ce métal des composés insolubles ; mais cette conclusion serait peut-être hasardée, et il vaut mieux attendre que les expériences soient devenues plus nombreuses avant de les résumer en une proposition aussi générale.

— Action des eaux économiques ordinaires et distillées, ainsi que de l'eau de mer distillée, sur le plomb et les réfrigérants en étain des divers appareils distillatoires ; par M. L. Besnou.

Résumé. — Il résulte des expériences et des faits observés que :

1° Les eaux de pluie et distillées attaquent le plomb, récemment coupé ou gratté, avec une

grande promptitude. Il se dépose un précipité blanc, semi-cristallin, nacré, alcalin aux papiers réactifs colorés, papier de tournesol rougi, papiers jaunes de curcuma ou de rhubarbe, etc. L'eau qui provient de la filtration est également alcaline, quoique à un moindre degré. Elle ne donne plus d'indices de plomb par le courant d'acide sulfhydrique. La simple filtration au papier joseph suffit donc pour enlever la totalité du dépôt et le retenir.

2° L'eau en vapeur qui provient de la distillation des eaux douces ou des eaux salées de la mer attaque, en se condensant, les réfrigérants en étain allié au plomb. L'eau de mer qui est notablement ammoniacale donne, le premier jour de la mise en marche de l'appareil distillatoire des bâtiments, une plus grande quantité de plomb que les jours suivants, après une marche continue. Dans des expériences *ad hoc*, la quantité de plomb s'est élevée à 31 milligrammes par litre le premier jour et a descendu à 26 le troisième jour. Depuis que l'étamage a été fait à l'étain fin, cette eau ne se trouble plus sous l'influence d'un courant d'acide sulfhydrique.

3° Dans la distillation ordinaire des eaux douces dans les alambics des pharmacies, il se produit la même réaction, mais la proportion de plomb y est moins élevée. Aussi les eaux de fleurs d'oranger du commerce et souvent les eaux-de-vie contiennent-elles des traces de plomb.

4° L'action singulière des eaux distillées sur le plomb, ainsi que celles de pluie, n'est pas connue de vieille date. On en attribue la découverte à Guiton Morveau; les auteurs contemporains n'en parlent pas. J'ai vu pour la première fois cette expérience en 1830, dans le cours de M. Chatelain, premier pharmacien en chef de la marine à Brest.

5° L'action de l'eau en vapeur sur les réfrigérants des alambics du commerce nous est connue depuis plus de trente ans, à tel point que, dans les recherches médico-légales, on n'employait dans le laboratoire de Chimie de la marine à Brest que de l'eau distillée à la cornue de verre.

6° Les eaux douces ne sont pas sans influence absolument sur le plomb; une proportion, très-minime il est vrai, s'y dissout après un contact prolongé, mais sans que leur transparence soit troublée. La proportion en est inappréciable à la balance, même en agissant sur 1 litre d'eau.

7° Tous les sels des eaux économiques me semblent concourir pour enrayer l'oxydation du plomb; chacun isolément agit comme protecteur, de sorte qu'il me paraît difficile de décider lequel est le véritable ou le plus énergique protecteur. Cependant les carbonates alcalins, le sulfate de chaux me paraissent plus actifs que les chlorures correspondants.

8° L'acide sulfurique agit comme les sels ci-dessus, il enraye également l'oxydation.

9° Les alcalis caustiques ne jouissent pas de la même propriété. La potasse caustique et l'ammoniaque, même à très-faible dose, donnent d'abord lieu à un très-léger nuage d'hydroxyde; puis, par suite de leur passage à l'état de carbonate, la réaction s'arrête et le nuage n'augmente plus. L'eau de chaux saturée agit, au contraire, avec énergie, et, quoique l'eau ait conservé sa transparence, l'hydrogène sulfuré y produit un abondant précipité de sulfure de plomb. Il serait donc peu prudent de réunir des tuyaux de plomb avec du ciment.

10° En passant par le conduit de plomb de la chaudière alimentaire de l'appareil distillatoire du bâtiment, l'eau de mer reçue dans la chaudière ne m'a donné aucune trace de plomb; elle n'a donc en rien réagi sur le conduit pendant son parcours.

11° A plus forte raison le passage des eaux économiques dans les conduits d'eau des villes, où il est continuel et assez rapide, ne peut donner lieu à la dissolution notable du plomb. Il ne pourrait s'y trouver qu'accidentellement de ce métal, soit, par exemple, s'il y avait un coude mal fait ou une sorte de petite chambre où cette eau se trouverait séjourner en même temps que de l'air confiné et renouvelé.

12° L'altération du plomb à l'air libre et à la pluie ne donne pas lieu seulement, comme le dit Fourcroy, à la formation d'un carbonate; il se forme une combinaison qui donne lieu à une manifestation très-nette d'ammoniaque, quand on soumet ce dépôt à l'action de la chaleur dans un tube fermé, armé de papiers réactifs colorés.

13° Pour expliquer la singulière réaction des eaux distillées ou de pluie sur le plomb, il me semble nécessaire de recourir à une influence électro-chimique qui, par suite du contact

de l'azote, de l'air et de l'eau, agirait sur le plomb et formerait de l'ammoniaque; ce que l'alcalinité du précipité d'hydrate de plomb et du liquide dans lequel il s'est formé semble démontrer.

Cette Note de M. L. Besnou nous engage à rappeler une observation très-ancienne, que MM. Ader et Quesneville (ce dernier l'écrivain actuel de ce compte-rendu, alors élève en pharmacie chez M. Cap, successeur de Planche) ont publiée dans le *Journal de Pharmacie*, année 1830, p. 386 :

Note sur la laitue cultivée et son eau distillée ; par MM. Ader et Quesneville fils.

« Voulant préparer la potion atrophique souvent prescrite par le docteur Magendie, nous vîmes à notre grand étonnement que, sitôt que l'hydriodate de potasse fut dissous dans l'eau de laitue, celle-ci devint d'un beau jaune et laissa déposer un précipité abondant de même nature. Nous ne tardâmes pas à reconnaître dans ce précipité la présence du plomb et à en conclure que les vases distillatoires, où l'on avait préparé cette eau de laitue, avaient été attaqués. Nous évaporâmes alors 1 kilogramme de cette eau de laitue. Portée presque à sec, la liqueur était très-acide, elle devint sirupeuse, moussa fortement et éprouvait déjà un commencement de décomposition lorsque nous la retirâmes du feu, elle déposa alors par le refroidissement de petits cristaux grenus que nous lavâmes à l'alcool. Desséchés, ils pesaient 3 grains, avaient un goût sucré très-prononcé, précipitaient en noir par l'hydrogène sulfuré, etc., etc., enfin, avaient tous les caractères du nitrate de plomb : quant à la dissolution alcoolique évaporée, elle dégagea de l'ammoniaque par la potasse caustique, et de l'acide nitrique par l'acide sulfurique, elle contenait donc du nitrate d'ammoniaque. La présence de ce sel ne paraîtra pas extraordinaire, si nous ajoutons que nous avons retrouvé dans l'extrait de la plante une assez grande quantité du même sel. Quant à la présence du nitrate de plomb dans l'eau distillée de laitue, elle ne peut être expliquée qu'en admettant que le nitrate d'ammoniaque aura été décomposé par la chaleur, car il serait difficile d'expliquer autrement la présence de l'acide nitrique. Nous devons aussi fixer l'attention des chimistes sur l'existence du nitrate d'ammoniaque dans les végétaux; ce sel, déjà reconnu par M. Floshoff, dans l'extrait de jusquiame, sera sans doute retrouvé dans d'autres plantes, et principalement dans celles qui croissent dans les terrains gras, et dans ceux d'où s'exhalent continuellement des matières animales en décomposition. »

Ainsi voilà bientôt quarante-cinq ans que deux jeunes élèves en pharmacie ont signalé une réaction, oubliée aujourd'hui, et qu'ils l'ont expliquée sans trop se tromper, il me semble.

— M. Becquerel présente avec des éloges mérités une note de son aide M. Aug. Guerout, sur l'*Écoulement des liquides dans les tubes capillaires*. — L'auteur s'est proposé d'étudier la constitution intime de la colonne liquide contenue dans ces tubes pendant l'écoulement, et il est parvenu au moyen de diaphragmes, percés d'ouvertures variables et appliqués à l'extrémité des tubes par laquelle sort le liquide, à déterminer la différence de mobilité qui existe entre les différentes portions de cette colonne liquide. Il est arrivé à ce résultat que les molécules sont animées d'une vitesse d'autant plus grande, qu'elles appartiennent à des portions de la colonne liquide, plus éloignées de la paroi du tube; celles qui sont situées sur l'axe du tube possédant la vitesse maximum.

Ce résultat s'accorde parfaitement avec une hypothèse déjà formulée anciennement, et d'après laquelle on supposait que l'écoulement avait lieu par couches cylindriques concentriques, animées de vitesses différentes, et plus grandes vers l'axe que près des parois du tube.

— Organogénie de l'androcée, dans ses rapports avec les affinités naturelles (classes des crassulinées et des saxifraginées); par M. Ad. Chatin.

— Sur les solfatares latérales des volcans du Chili et sur quelques nouveaux minéraux; par M. Domeyko. — Nos lecteurs se rappellent que ce n'est pas la première fois que l'ancien élève de notre École des Mines prouve sa reconnaissance à notre pays, en gratifiant cette École de minéraux précieux.

Voici ceux qu'il lui adresse aujourd'hui :

1° Un sous-arséniure d'argent, de cuivre et de bismuth, de San-Antonio, espèce nouvelle.

2° Un chlorure d'argent mercuriel qui diffère singulièrement par ses caractères extérieurs, de toutes les variétés d'argent corné connus jusqu'à présent.

3° Un minéral d'*argent noir*, remarquable par l'association de l'iodure, du chlorure et du sulfure d'argent, accompagnés de quelques traces de galène et de carbonate de plomb, qui les englobe.

4° Un sulfure d'argent mercuriel qui présente l'éclat et les clivages parfaits de la *sélénite*, dont il renferme près des deux tiers de son poids.

5° Un minéral d'argent sulfuré, antimonié, *bleu*, remarquable par l'union du chlorure, du sulfure antimonié et de l'acide antimonique hydraté, qui entrent dans sa composition.

— Historique de la question du glissement de l'oiseau dans l'air; par M. Alph. Pénaud.

— Trépidation du sol, à Nice; par M. Prost.

— MM. Gosselin et Demarquay posent leur candidature pour la section de médecine et de chirurgie.

— M. J. de Seynes, pose également sa candidature dans la section de botanique.

— M. Le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, un volume de M. A. Gautier, intitulé : *Chimie appliquée à la physiologie, à la pathologie et à l'hygiène*. Ce volume est présenté par M. Wurtz. — M. Wurtz fait remarquer l'étendue du plan qui a été suivi par l'auteur, dont l'ouvrage embrasse toutes les applications de la chimie aux différentes branches de la médecine. Les nombreux matériaux rassemblés par lui, sont triés avec soin et disposés avec ordre et clarté. Cette publication paraît destinée à exercer une heureuse influence sur les études de chimie biologique.

— Détermination des nombres pluckériens des enveloppes. Note de M. H. O. Zeuthen, présentée par M. Chasles.

— Orbite apparente et période de révolution de l'étoile double ξ d'Hercule. Note de M. Flammarion, présentée par M. Faye.

— Sur l'état variable des courants voltaïques. Réponse à M. Cazin; par M. P. Blaserna.

— Sur un nouveau saccharimètre et sur un moyen pour rendre la flamme de la soude absolument monochromatique; par M. Laurent.

— Sur une nouvelle balance de laboratoire de M. Deleuil, présentée par M. P. Desains. La nouvelle balance de M. Deleuil peut porter 3 kilogrammes dans chaque plateau, et est sensible à 5 milligrammes.

J'ai cherché, dit cet habile constructeur, à conserver un des avantages des balances de précision, celui de laisser le fléau immobile lorsqu'on charge et décharge les plateaux. J'ai disposé l'instrument pour que l'on puisse y peser des corps très-volumineux ou des ballons à long col. J'y ait joint une double paire de petits étriers qui permettent, lorsqu'on veut prendre des densités, de placer en dessous un bocal de grande dimension.

— Sur l'oxalurate d'éthyle et le cyanurate d'oxaméthane; par M. E. Grimaux.

— Greffes des follicules dentaires et de leurs organes constitutifs isolément; par MM. Legros et Magitot.

— Remarques à propos de la communication de M. Ch. Martins, sur la comparaison du membre antérieur des monotrèmes, avec celui des oiseaux et des reptiles; par M. E. Alix.

— Note sur la fermentation ammoniacale de l'urine, par M. A. Lailler. — C'est exceptionnellement que l'urine est ammoniacale au moment de l'émission; cependant je l'ai trouvée alcaline par la présence du carbonate d'ammoniaque, et dégageant une odeur putride, sans que l'on pût invoquer l'introduction d'un ferment extérieur par une plaie ou par le sondage, etc., etc.

— Sur le prétendu dégagement de l'ozone des plantes; par M. J. Belluci. — L'auteur confirme tout ce qu'avait dit M. Cloez sur cette question.

Séance du 9 février. — Il est donné lecture du décret approuvant l'élection faite par l'Académie de M. P. Gervais. Sur l'invitation du Président, M. Paul Gervais prend place parmi ses nouveaux confrères.

— Étude expérimentale sur la balistique intérieure; par le général Morin.

— Sur la cristallisation du verre; par M. E. Péligot. — Il existe à Blanzy (Saône-et-Loire)

une verrerie à bouteilles dans laquelle on a remplacé les creusets habituellement employés pour fondre le verre, par un four-cuvette de grande dimension, chauffé au gaz (6m.50 de longueur sur 2 mètres de largeur). On fond à chaque opération 12.000 kilogrammes de verre. Ce four ayant été mis hors feu il y a quelques mois, on a fait tirer à la poche le verre encore fluide dans les parties déclives de la cuvette. On a ainsi découvert des formations cristallines très-curieuses; ces cristaux ont été envoyés à M. Péligot par le directeur de l'usine, M. Vicleau, ancien élève de l'École centrale, qui pensa avec raison que ces échantillons pourraient jeter quelque lumière sur le phénomène encore si obscur de la dévitrification du verre.

Les cristaux placés sous les yeux de l'Académie diffèrent beaucoup par leur aspect et leur mode de formation de tous les verres dévitrifiés que M. Péligot avait déjà observés; ils sont complétement isolés, ce sont des prismes ayant quelquefois au delà de 20 à 30 millimètres de longueur; ils se sont produits comme les cristaux de soufre et de bismuth que l'on sépare si facilement de la matière encore liquide; mais reste à savoir si les cristaux sont bien composés de verre à composition normale.

Qu'est-ce que du verre dévitrifié? Deux opinions sont en ce moment en présence. Les uns admettent que la dévitrification est due à un partage des éléments vitreux qui donne naissance à un silicate défini, cristallisant au sein de la masse restante, celle-ci ayant par suite une composition qui n'est pas celle des cristaux. Les autres pensent que le verre dévitrifié est de même nature que le verre transparent; il résulte d'une simple modification physique, analogue à celle de l'acide arsénieux transparent qui devient opaque avec le temps. Comme le verre en se dévitrifiant ne change pas de poids, cette dernière opinion a rallié beaucoup de partisans.

M. Péligot a analysé les échantillons de Blanzy. L'analyse ne confirme pas du tout la théorie de la dévitrification par simple transformation moléculaire.

Le verre dévitrifié, conformément à d'anciennes expériences de M. Dumas, n'a pas ici la même composition que le verre normal du four; la magnésie s'y trouve en plus grande quantité et la soude y fait presque défaut. Les cristaux, d'après l'examen de M. Descloizeaux, affectent la forme du pyroxène.

M. Péligot avait remarqué depuis longtemps que le verre dévitrifié s'altère rapidement au contact de l'air; des bandes de verre à vitre à base de potasse dévitrifiées dans un four à moufle deviennent humides; quand on les incline, elles laissent tomber une dissolution de carbonate de potasse. La dissociation des éléments du verre est ainsi rendue évidente par l'excès d'alcali rendu soluble. Enfin, il est encore une différence remarquable entre le verre dévitrifié et le verre normal : ce dernier fond à une température beaucoup plus basse que le premier.

La magnésie jouerait un rôle assez général dans la dévitrification, puisque le verre se transformerait en un silicate analogue au pyroxène.

M. Péligot fait remarquer en poursuivant les analogies que puisqu'un silicate du groupe des pyroxènes s'est produit dans les conditions habituelles de la fusion d'un verre alcalin, peut-être les minéralogistes ont-ils négligé dans les analyses des espèces minérales la recherche des alcalis, potasse et soude. Ces questions méritent toute l'attention des géologues.

« Je reviens, dit M. Peligot en terminant, à l'objet technique de cette étude. Sans nier, en aucune façon, que tous les verres puissent se dévitrifier, j'estime que les verres riches en chaux et en magnésie sont ceux qui se décomposent le plus facilement. J'attribue surtout à la magnésie un rôle essentiel dans ce phénomène, cette base étant fournie par le sable ou par le calcaire dont on fait usage pour former le mélange à vitrifier. A Blanzy, le calcaire d'Auxcy, qui entre dans la *composition* du verre qu'on y fabrique, ne contient pas moins de 20 pour 100 de carbonate de magnésie. Bien qu'infusible par elle-même, la magnésie concourt à la fusibilité des silicates qui composent le verre, cette fusibilité étant d'autant plus grande que les bases sont plus nombreuses; mais si l'emploi de ces calcaires magnésiens est avantageux, au point de vue de l'économie du combustible, il oblige à travailler le verre avec une très-grande rapidité, de manière à éviter qu'il devienne *galeux*, qu'il commence à se dévitrifier, par suite de la formation du pyroxène qui se produit pendant la liquéfaction trop prolongée de la masse vitreuse. »

Lire, au sujet de ce travail de M. Peligot, un mémoire de M. le docteur Benrath : *Sur la théorie chimique de la dévitrification du verre*, dans le *Moniteur scientifique* d'avril 1872. (364e livraison, page 344.)

— Action de l'eau sur le plomb; par M. Balard. — Après un prologue et un récit d'expériences assez obscurs, ce chimiste termine par une conclusion pleine de doutes, agrémentée de *si* et de *mais*, peu faits pour éclairer les ingénieurs :

« En résumé, le plomb s'oxyde au contact de l'eau aérée. S'il trouve dans cette eau un sel avec lequel cet oxyde peut former un composé insoluble, ce composé se forme et, recouvrant le métal d'une espèce de patine fortement adhérente, il empêche l'attaque ultérieure, de même que la couche de sous-oxyde qui se forme à la surface du zinc garantit ce métal contre une oxydation plus avancée. Il suffira donc que l'eau qui séjourne dans des vases de ce métal contienne du sulfate ou du carbonate de chaux pour que l'emploi du plomb soit d'une parfaite innocuité. Pour peu, d'ailleurs, que l'eau soit incrustante, elle coulera en réalité sur une surface de carbonate de chaux.

« Mais si l'eau est pure, ou si elle contient des sels dont l'acide ne peut former un composé insoluble avec l'oxyde de plomb, tels que nitrate, acétate, formiate, etc., l'action est énergique. Elle m'a paru même exaltée par la présence de ces deux derniers sels, peut-être même par celle du nitrate de potasse; cette circonstance viendrait à l'appui de ce que me disait notre confrère M. Boussingault. Il assure que des eaux de drainage, riches en nitrates et coulant dans des tuyaux de plomb, avaient déterminé des accidents mortels.

« Il est donc important que les ingénieurs qui veulent employer ce métal pour la distribution de certaines eaux s'enquièrent avec soin de leur nature chimique. Si, dans le plus grand nombre des cas, l'eau des sources ou des rivières contient assez de sels calcaires (sulfate, carbonate) pour ne pas permettre l'altération du plomb, il n'en serait peut-être pas de même dans les localités où, par suite de circonstances géologiques, l'eau qui sort de terre n'est, en quelque sorte, que de l'eau distillée. Ce qui intéresse la pureté de l'eau, pureté qui ne doit pas même être soupçonnée, mériterait de devenir, dans ces localités, l'objet de quelques études spéciales. »

— Nouvelles recherches cliniques et expérimentales sur les mouvements et les repos du cœur, ainsi que sur le mécanisme du cours du sang à travers ses cavités, à l'état normal; par M. Bouillaud.

— Observations faites à l'Observatoire de Toulouse; par M. Tisserand. — Ces observations sont de deux sortes : celles des éclipses des satellites de Jupiter, et l'observation de l'aurore boréale du 4 février 1874.

— L'Académie procède à la formation d'une liste de deux candidats qui doivent être présentés au ministre, pour la chaire d'Embryogénie comparée, vacante au Collége de France.

Au premier tour de scrutin, destiné à la désignation du premier candidat, le nombre des votants étant 49,

M. Gerbe obtient.....	25	suffrages.
M. Balbiani.....	23	—
M. Dareste.....	1	—

Pour le second candidat :

M. Balbiani obtient.....	35	suffrages.
M. Dareste.....	11	—

En conséquence, la liste présentée par l'Académie à M. le Ministre comprendra :

En première ligne.....	M. Gerbe.
En seconde ligne.....	M. Balbiani.

Conformément au vote du Collége de France, la commission de l'Académie avait présenté M. Balbiani en première ligne; mais l'Académie n'a pas ratifié ce double désir.

Que va faire maintenant le ministre? C'est déjà fait. Il satisfait au vœu du Collége de France. — M. Balbiani est nommé.

— Sur un moyen de préserver les vignes menacées par le phylloxera; par M. de La Vergne. — Ce procédé consiste à isoler, par des tranchées, les vignes non envahies de celles qui le sont, et de remplir ces tranchées de sable tassé ou de terre coaltarée. Le coaltar se

recommande à la fois par ses émanations, qui éloignent ou tuent les insectes, et par sa viscosité, qui les capte. On s'en sert utilement en l'appliquant, en larges anneaux, sur la tige des arbres, pour empêcher beaucoup d'insectes de monter aux branches ou d'aller s'établir dans la terre, au pied du tronc.

— Mémoire sur le problème des trois corps; par M. E. Mathieu.

— Sur la résistance des tubes de verre à la rupture; par M. L. Cailletet. — En continuant ses expériences sur la compressibilité des gaz, l'habile chimiste a été conduit à voir de quelles quantités se déforme un cylindre creux en verre, soit qu'on le comprime intérieurement, soit qu'on exerce une pression sur ses parois extérieures. L'appareil employé est un tube de verre fermé à l'une de ses extrémités, en forme de calotte sphérique, et qui porte soudé un tube capillaire à son autre extrémité. Cette sorte de tube thermométrique est remplie soit de mercure, soit d'un liquide coloré. Lorsque l'on veut mesurer la déformation que subit l'enveloppe, dans le cas d'une pression exercée sur ses parois extérieures, il suffit de mastiquer le tube dans un ajustage de cuivre, que l'on installe sur l'appareil qui donne la pression. Le liquide du tube refoulé monte dans le tube capillaire. On peut ainsi très-exactement savoir de quelle quantité varie le volume du cylindre en verre, sous une pression donnée.

Si la pression était exercée à l'intérieur, il suffirait de placer le tube dans un cylindre en verre à col capillaire plein de liquide. La dilatation du tube fera sortir du liquide qui permettra d'évaluer la pression.

A l'aide de ce procédé, M. Cailletet a trouvé qu'un réservoir en verre mince de $0^{mm}.55$ et de 17 millimètres de diamètre s'est écrasé sous une pression de 77 atmosphères. Si la pression était intérieure, il suffirait de 38 atmosphères, à peu près moitié moins, pour briser le verre.

Lorsque l'on se sert d'un tube dont les parois extérieures peuvent résister à une pression de 4 à 500 atmosphères, on voit que le liquide monte dans le tube capillaire à des hauteurs qui sont proportionnelles à la pression. Il n'y a pas déformation permanente, de sorte que le verre revient à sa position première et peut être indéfiniment soumis à la même expérience. Il ressort de là que l'on peut construire sur ce principe, ainsi que l'a fait l'auteur, un excellent *manomètre*, très-exact, très-sensible et très-simple.

— Sur l'emploi d'un prisme biréfringent pour la détermination des axes des ellipses; par M. Ed. Jannetaz.

— Nouvelles bandes surnuméraires produites dans les solutions de chlorophylle, sous l'influence d'agents sulfurés; par J. Chautard.

— Sur un nouveau procédé de conservation des bois; par M. A. Hatzfeld.— Nous reproduisons cet article *in extenso*.

— Sur la dureté et la densité du charbon de sucre pur; par M. F. Monier.

1° Le sucre candi en gros cristaux blancs renferme un dix-millième et demi de cendre et donne, en vase clos, 17 à 18 pour 100 de carbone qu'on peut considérer comme pur (1). La densité de ce charbon oscille entre 1.81 et 1.85. Cette détermination présente quelques difficultés; il faut, en effet, maintenir le flacon qui renferme la poudre et l'eau distillée à la température de 100 degrés pendant une heure, pour en chasser complétement les bulles de gaz.

2° Le charbon précédent, obtenu à une température relativement basse (900 à 1,000 degrés), coupe le verre très-facilement, et sa dureté croît avec la pureté du sucre soumis à l'expérience; mais sa cohésion est très-faible. Ainsi, en coupant le verre, il s'écrase en même temps sur la partie rayée; cela tient évidemment à sa grande porosité.

Je suis parvenu à le rendre très-compacte, en mélangeant sa poudre à 25 ou 30 pour 100 de sirop, et tassant cette pâte dans un tube de porcelaine fermé à un bout; en chauffant ensuite au rouge, j'obtiens un cylindre de carbone encore très-poreux, mais s'écrasant difficilement. Pour le rendre plus dense, il suffira de le plonger dans du sirop bouillant; en laissant refroidir, le sucre pénétrera à l'intérieur du charbon, et, si on le porte de nouveau au rouge blanc, une nouvelle couche de carbone se déposera dans toutes ses petites cavités,

(1) Ce charbon renferme à peu près un millième de cendre.

tout en augmentant sa dureté. On pourra répéter plusieurs fois cette même expérience avec du sirop pur. Le crayon de graphite, qu'on obtient ainsi à une température de 900 à 1,000 degrés, raye légèrement le quartz; à une température plus élevée (1,200 à 1,300 degrés), sa dureté paraît être celle de la topaze, mais elle est moins grande que celle du corindon ou de l'émeri.

3° Je suis parvenu aussi à agglomérer la poudre de ce charbon avec 20 à 25 pour 100 de goudron, saturé de brai sec; j'ai obtenu ainsi plus facilement des charbons denses, mais renfermant plus de cendres que le précédent.

Le coke qui a subi une demi-combustion raye également le verre; mais sa dureté peut provenir de la silice; il renferme, en effet, de 20 à 30 pour 100 de cendres, tandis que, dans le charbon de sucre, la dureté est due au carbone seul.

Le miel donne aussi un charbon dense et ayant les mêmes propriétés. Il serait intéressant de le soumettre, ainsi que celui de sucre, à une température très-élevée, qu'on obtient si facilement à l'aide du chalumeau à gaz de MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray.

— Principes du vol des oiseaux; par M. E. Bertin.

— Câble électrique de sûreté contre les incendies; par MM. Alph. Joly et P. Barbier.

— Sur la mesure de la chaleur; par M. G. West.

— Sur un cas singulier de monstruosité; par M. Claudot.

— M. J. Crocé-Spinelli annonce qu'il prépare une nouvelle ascension dans un but purement scientifique, et exprime le désir que l'Académie veuille bien s'intéresser à cette expédition. — D'après le programme de l'auteur, cette ascension nous paraît être une tentative bien périlleuse, et on doit féliciter le jeune savant de son courage, tout en le détournant de son projet.

— Théorèmes concernant les équations algébriques; par M. F. Lucas.

— Sur l'impossibilité de quelques égalités doubles; par M. A. Genocchi.

— Sur les normales abaissées d'un point donné sur une surface du second ordre; par M. Laguerre.

— Courte réponse de M. J.-M. Gaugain à M. Jamin. « M. Jamin, dans sa note du 12 février, a fait connaître certains faits qui, suivant lui, doivent conduire à des modifications dans la théorie des solénoïdes. J'ai montré que cette théorie permettait, au contraire, de prévoir les faits dont il s'agit. Je n'ai pas attaqué M. Jamin, j'ai défendu Ampère. L'Académie, j'espère, ne m'en saura pas mauvais gré. »

— Sur les caractères chimiques de l'urédo du maïs, et sur quelques questions d'analyse végétale; par M. Hartsen.

— Des effets consécutifs à l'ablation des mamelles chez les animaux; par M. Sinety.

— Phénomènes volcaniques de Risyros; par M. Gorceix.

— L'hiver de 1874. — Note de M. de Tastes. — J'ai déjà communiqué à l'Académie dans deux notes relatives aux mouvements de l'atmosphère, les idées qui m'ont conduit à formuler quelques prévisions justifiées par les faits. Je crois devoir revenir sur ce sujet à propos du caractère particulier de l'hiver que nous traversons.

Voici en peu de mots le résumé de la théorie de l'auteur :

Un courant aérien, qui est à l'air de notre hémisphère ce que le gulf-stream est à l'Atlantique, constitue une sorte de fleuve qui, parvenu aux régions polaires, se déverse en nappe sur l'Europe. La partie moyenne de ce courant donne lieu à une pression énorme et à une température élevée, tandis que sur les bords se produisent un refroidissement et une dépression barométrique notables, d'où un abaissement considérable de la température et de violentes perturbations atmosphériques. C'est parce que notre région se trouve dans la partie moyenne du courant que notre hiver est exceptionnellement doux et tempéré.

Séance du 16 février 1874. — Sur les eaux acides qui prennent naissance dans les volcans des Cordillières; par M. Boussingault. — M. De Parville fait dans son compte-rendu une analyse pittoresque de ce mémoire, dont certains détails manquent au *Compte-rendu*. Peut-être les trouverons-nous dans le prochain cahier, mais autant donner de suite l'analyse du savant et si intelligent rédacteur. — M. Boussingault a la parole pour lire la

première partie d'un mémoire sur les *eaux acides qui prennent naissance dans les volcans de la Cordillière*. Les volcans rejettent de grandes quantités de vapeurs d'eau chargées d'acide sulfhydrique, d'acide sulfureux et d'acide carbonique. Dans le voyage d'exploration qu'il fit autrefois dans les Andes, M. Boussingault avait remarqué également la présence de l'acide chlorhydrique et de gaz combustible.

On peut, du reste, se rendre bien facilement compte d'une manière générale de la présence de ces gaz dans les émanations des cratères, et des diverses réactions qui peuvent se produire dans la masse en éruption et dans les roches voisines. En effet, la silice est-elle en présence de sel marin et d'eau, il y a génération par double décomposition de silicate de soude et d'acide chlorhydrique. Le silicate de soude en présence de l'acide carbonique donne par voie humide de la silice gélatineuse et de l'acide carbonique.

D'autre part, le sulfure de fer sous l'influence de la chaleur donne du sulfate de fer et de l'acide sulfurique. Le sulfate de fer produit du sesquioxyde et de l'acide sulfureux. Par voie sèche, la silice en présence de carbonate de chaux donne de l'acide carbonique et du silicate de chaux. Enfin, comme l'avait montré Gay-Lussac, le chlorure de fer en présence de l'eau produit du sesquioxyde de fer et de l'acide chlorhydrique. Voilà trois éléments gazeux émanés des volcans.

M. Boussingault a trouvé l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique en quantités très-appréciables dans certains torrents descendant des cratères de la Cordillière. Il coule dans cette eau 17 millions de kilogrammes d'acide sulfurique par an et 15 millions de kilogrammes d'acide chlorhydrique.

M. Boussingault décrit avec détails le Pichincha (3.200 mètres) et le cône du Pasto et du Puracé, situé près de Popayan. La rivière qui prend sa source dans cette dernière montagne, élevée de 11.800 mètres renferme aussi une notable proportion d'acide sulfurique; on l'appelle dans le pays la *rivière du vinaigre*. Le savant chimiste raconte quelles difficultés il eut à vaincre pour parcourir la contrée. Cette partie des Andes était à cette époque une sorte de Vendée; les habitants avaient refusé de reconnaître la République, et bien qu'on eût envoyé contre eux des forces imposantes, tous ceux qui venaient au nom du gouvernement républicain étaient à peu près sûrs de ne jamais sortir du pays. Les indigènes ne faisaient pas de grâce. M. Boussingault avait été prévenu des dangers qu'il courrait en s'aventurant du côté de la Cordillière. L'évêque de Popayan le voyant bien déterminé à poursuivre son voyage, lui donna un sauf-conduit pour les curés des différents districts. « Ce fut, dit-il, grâce à cette recommandation, que je pus faire mes recherches en toute tranquillité. J'ai su depuis que j'aurais été impitoyablement massacré. On m'a confié à quatre Indiens de très-mauvaise mine, mais qui furent pour moi des compagnons comme je n'en ai jamais rencontrés depuis. Ils furent aux petits soins. Une seule fois j'eus à m'en plaindre. J'étais très-près d'une fissure de solfatare, quand je me sentis enlevé de vive force et transporté à quelques 10 mètres. — Hé bien! fis-je étonné? — Nous avons ordre de vous rapporter vivant, dirent-ils, et la fissure peut s'agrandir tout à coup et vous engloutir. Nous avons répondu de vous. Ce qui n'empêcha pas les Indiens d'aller faire cuire notre gigot en le plongeant dans la fissure. C'est donc bien à l'influence prépondérante du clergé que j'ai pu, conclut M. Boussingault, me tirer d'affaire dans ce pays, en butte alors à tant de divisions intestines. On me pardonnera ces détails personnels, je dois à la vérité de ne pas les laisser dans l'ombre. »

La lecture de ce travail sera poursuivie dans la prochaine séance.

— Sur une équation mécanique, par M. R. Clausius.

— Rapport sur un mémoire de M. Marey, concernant le point d'appui de l'aile sur l'air; par M. Tresca. — M. Marey, professeur au Collége de France, a présenté à l'Académie, le 12 janvier dernier, un mémoire relatif à la physiologie du vol des oiseaux, sous le titre de : *Du point d'appui de l'aile sur l'air*. Dans cette note, il rappelle qu'il avait antérieurement communiqué les résultats d'une série d'expériences destinées à déterminer les différents mouvements de l'aile de l'oiseau pendant le vol, et les réactions que ces mouvements impriment au corps de l'animal. La plupart des appareils de M. Marey sont parfaitement décrits et figurés dans son récent ouvrage intitulé la *Mécanique animale*, ouvrage où les vues nouvelles abondent et où le fait se dégage toujours d'observations très-délicatement recueillies et discutées.

Dans ses remarquables études sur le vol des insectes, M. Marey s'est servi de divers appareils enregistreurs ou transmetteurs, les uns destinés à constater les mouvements réalisés par les organes qu'il veut étudier, les autres à les produire artificiellement.

En ce qui concerne le vol des insectes, M. Marey ne s'est pas borné à la seule constatation, si intéressante qu'elle peut-être, du nombre, de la rapidité et de l'étendue des coups d'ailes: il a déterminé les déformations que leur mode d'action y fait naître, par suite de la résistance qu'elles rencontrent dans l'air, et il ne s'est tenu pour satisfait que lorsqu'il lui a été donné de reconstituer, sur des appareils entièrement artificiels, les mêmes faits et les mêmes constatations que sur l'insecte lui-même.

En ce qui concerne le vol des oiseaux, les difficultés étaient plus grandes, car il ne suffisait plus de forcer l'animal à voler dans des conditions déterminées; il fallait encore le munir d'appareils qui ne gênassent point ses mouvements, qu'il transporterait avec lui au besoin, et qui, cependant, fussent suffisants pour porter au loin, sur les feuilles d'enregistrement, les moindres détails de ses allures. Quels sont, dans les différentes circonstances du vol, pour l'animal attelé ou en liberté, la durée de chacun des battements de ses ailes, leur amplitude, l'effort développé? Tel est le champ d'investigations que M. Marey s'est efforcé de parcourir.

Après ce premier exposé des recherches de M. Marey, le rapporteur arrive à la note du 12 janvier et l'analyse avec plus de détails et avec les éloges les plus accentués. Il aurait proposé, dit-il, l'insertion de ses mémoires dans le *Recueil des savants étrangers*, s'ils n'étaient pas déjà à peu près au complet dans les *Comptes-rendus*.

— Expériences pour rechercher si tous les nerfs vasculaires ont leur foyer d'origine, leur centre vaso-moteur, dans le bulbe rachidien; par M. A. Vulpian.

— Nouvelle carte topographique du massif du mont Blanc à l'échelle de $^1/_{40000}$; par M. E. Viollet-Leduc.

— Organogénie comparée de l'androcée, dans ses rapports avec les affinités naturelles; par M. Ad. Chatin,

— De l'action des eaux douces sur le plomb métallique. — Recherches par la méthode électrolytique; par MM. Mayençon et Bergeret (de Saint-Léger), présentée par M. Boussingault. — Les récentes discussions qui ont eu lieu à l'Académie, sur la question de la dissolution du plomb dans les eaux douces, nous ont engagés à faire de nouvelles recherches par la méthode électrolytique. Ce n'est pas sans une certaine hésitation que nous présentons les résultats que nous avons obtenus; car, sur plusieurs points, ils diffèrent sensiblement de ceux auxquels sont arrivés les plus habiles chimistes.

L'hydrogène sulfuré n'est pas un réactif suffisant pour déceler de petites quantités de plomb. — Jusqu'à présent, le réactif regardé comme le plus sensible, pour déceler le plomb en dissolution, a été l'acide sulfhydrique. Il ressort de nos expériences qu'il n'est pas suffisant, le sulfure de plomb étant légèrement soluble dans l'eau saturée d'hydrogène sulfuré et dans les eaux douces naturelles.

1° Si, dans de l'eau contenant un sel de plomb, on fait passer un excès d'hydrogène sulfuré et qu'on filtre, tout le plomb ne reste pas sur le papier; la liqueur claire en renferme encore. On s'en assure en y faisant passer le courant d'une pile; le fil de platine représentant l'électrode négative se voile alors par le dépôt du plomb déterminé par électrolyse. Ce plomb est mis en évidence de la manière suivante : le fil voilé est exposé quelques secondes au chlore gazeux; le plomb, s'il y en a, est ainsi transformé en chlorure; on le dépose, par une légère friction, sur un morceau de papier blanc, sans colle, imbibé d'une solution très-étendue d'iodure de potassium; on obtient ainsi un trait *jaune* d'iodure de plomb. Il est bon de vérifier ce premier résultat par l'épreuve suivante : le fil de platine voilé et chloruré, étant imparfaitement débarrassé du chlorure de plomb, est essuyé de nouveau, sur un papier blanc ordinaire, qu'on expose ensuite aux vapeurs d'hydrogène sulfuré : un trait *brun* apparaît. Tous les résultats que nous donnons plus loin ont été vérifiés par ce double contrôle.

2° Craignant que, dans nos premiers essais, le sulfure de plomb ne se fût oxydé pendant la filtration, nous avons pris de la galène cristallisée et bien brillante, nous l'avons pulvérisée dans un mortier d'agate et introduite ensuite dans un flacon rempli d'eau de la Loire. Au

bout de vingt-quatre heures de contact, la liqueur fut soumise à l'action du courant : le plomb s'est montré d'une façon très-nette.

Ces expériences, répétées plusieurs fois, ayant toujours donné le même résultat, nous en concluons : 1° que le sulfure de plomb artificiel ou naturel n'est pas insoluble; 2° que l'hydrogène sulfuré n'accuse le plomb dans une liqueur que lorsqu'il y existe au-dessus d'une certaine quantité qu'il serait facile de déterminer.

Ces chimistes ont ensuite expérimenté l'action du plomb sur différentes eaux de rivières, celles de la Loire, du Rhône et de la Saône. Trois flacons, contenant 20 grammes de plomb n° 10, sont respectivement remplis avec des eaux de la Loire, du Rhône et de la Saône. Après douze heures de contact, les liqueurs sont filtrées et soumises à l'épreuve. Le plomb apparaît très-nettement dans chacune d'elles.

Cette expérience, répétée trois fois de suite avec toutes les précautions possibles, a toujours accusé la présence du plomb. Ces expériences démontrent bien évidemment que le plomb se dissout dans les eaux plus ou moins calcaires et sulfatées de rivières.

Nous avons préparé, disent ces chimistes, de l'eau calcaire artificielle en faisant passer un courant d'acide carbonique dans de l'eau de chaux; nous y avons fait macérer du plomb, et nous avons constaté la présence du métal dans la liqueur filtrée. — La même expérience faite avec de l'eau dans laquelle on avait laissé du gypse en contact avec le plomb, a donné le même résultat.

Expériences sur l'eau de Saint-Etienne. — (A.) L'eau du Lycée *ayant séjourné pendant une nuit dans le tuyau de plomb du branchement.* — Après évaporation au dixième, cette eau a donné une quantité fort notable de plomb.

B. *Eaux de l'Hôtel-Dieu et de la Charité ayant séjourné pendant une nuit dans les branchements.* — Évaporées au dixième, elles ont donné le même résultat que celle du lycée.

C. *Eaux de la distribution des maisons particulières ayant séjourné huit à dix heures dans les branchements.* — Mêmes résultats que ci-dessus.

D. *Eaux des fontaines publiques et des bornes-fontaines où l'écoulement est presque continu.* — Après évaporation au vingtième, le plomb devient *sensible*, à la suite du passage prolongé du courant électrique.

Conclusions générales. — Ces recherches semblent très-nettement démontrer :

1° Que le sulfure de plomb est soluble dans l'eau douce et aussi dans l'eau saturée d'hydrogène sulfuré;

2° Que l'hydrogène sulfuré n'accuse le plomb dans une liqueur que lorsque le métal y existe en certaine quantité;

3° Que les eaux douces de rivière, plus ou moins calcaires et gypseuses, dissolvent le plomb métallique;

4° Que les eaux calcaires ou séléniteuses artificielles dissolvent aussi le plomb, mais en petite quantité;

5° Que l'eau de Saint-Etienne, distribuée dans les maisons particulières, les établissements publics, les rues, etc., renferme du plomb;

6° Que le plomb en petite quantité semble complétement inoffensif pour la santé publique, comme le démontre l'immunité dont jouissent les particuliers, les écoliers, les malades de Saint-Étienne, de Paris et de toutes les villes où il y a des distributions d'eau ;

7° De nos premières études semble résulter que le plomb en petite quantité n'entre pas, par les voies digestives, dans l'organisme. C'est un point que nous nous proposons de vérifier plus complétement.

— M. Boucherie fait des observations sur la dernière note de M. Hatzfeld, sur la conservation des bois au moyen du tannate de fer. Ses critiques, qui sont la contre-partie de celles de M. Hatzfeld, sur le procédé Boucherie, ont naturellement pour but de défendre la gloire paternelle.

— M. P. Avrez soumet au jugement de l'Académie, par l'entremise de M. Chevreul, des cartes de variations de couleur, d'intensité et de brunissement des teintures, correspondant aux diverses doses de mordant et de colorants.

— M. Tisserand demande à faire partie de la commission qui sera envoyée pour observer le prochain passage de *Vénus*.

— M. Marey prie l'Académie de le comprendre parmi les candidats qui aspirent à remplacer feu Nélaton, de la section de médecine et de chirurgie.

— Faits pour servir à l'histoire de la levûre de bière; par M. Paul Schutzenberger. — La levûre sur laquelle ont porté mes expériences contenait de 29 à 30 pour 100 de matière soluble. Cette levûre fraiche, bouillie avec de l'eau et lavée à l'eau chaude, laissait un résidu insoluble dont le poids variait de 20 à 21^{gr}.5 pour 100 grammes de levûre. Cette même levûre fraîche, délayée dans l'eau et abandonnée à elle-même, pendant douze à quinze heures, à une température de 35 à 40 degrés centigrades, cède, au bout de ce temps, à l'eau bouillante 17 à 18 grammes de produits solubles pour 100 de levûre; le résidu insoluble, séché à 100 degrés, pèse 12^{gr}.5 à 13 grammes.

Ainsi, la perte au lavage bouillant de la levûre fraiche est de 8 à 9 pour 100 en principes solides; celle de la levûre digérée à jeun (sans sucre et à l'abri de l'oxygène), est de 17 à 18 grammes: différence, 10 grammes.

Il résulte évidemment de ces nombres que la levûre humide et à jeun, conservée à une douce température, agit d'une manière progressive sur ses éléments constitutifs insolubles et les convertit en principes solubles. Ce phénomène est la conséquence d'une action physiologique exercée par la levûre, sur sa propre substance, et non d'une putréfaction; toutes mes expériences ont été terminées avant qu'il ne se développât le moindre indice d'altération putride.

J'ai soumis à une analyse immédiate, minutieuse, l'extrait obtenu par la digestion de la levûre fraiche, préalablement lavée à l'eau froide. Je n'indiquerai ici que les résultats obtenus. Pendant la digestion, on observe un dégagement lent et régulier d'acide carbonique; en même temps il se forme de l'alcool, comme on le savait déjà. On peut admettre qu'il y a production de sucre, se dédoublant au fur et à mesure de sa naissance.

L'extrait renferme: 1° une quantité notable de phosphates; 2° une proportion assez forte d'un principe gommeux; 3° *de la leucine et de la tyrosine;* 4° outre ces produits, j'ai pu isoler et caractériser, par leurs réactions et par l'analyse élémentaire, les bases azotées suivantes: la carnine, découverte récemment par Weidel dans l'extrait de viande; la xanthine, la guanine, l'hypoxanthine ou sarcine.

J'ai inutilement recherché la présence de l'urée, de l'acide urique, de la créatine et de la créatinine; quant à l'inorite et à l'acide inorique, je me propose de les rechercher ultérieurement. Après l'élimination successive de ces divers principes immédiats, il reste une quantité relativement restreinte d'un sirop incristallisable, de saveur légèrement sucrée et contenant encore de l'azote.

D'où dérivent ces divers corps? Pour les principes azotés, leucine, tyrosine, xanthine, sarcine, guanine, carnine, l'origine n'est pas douteuse; ils sont formés par le dédoublement des matières protéiques insolubles dans la levûre et cela par un phénomène chimique analogue à celui qui se passe dans les tissus animaux. Quant au *sucre* qui fournit l'alcool et l'acide carbonique, quant à l'*arabine*, leur origine n'est pas aussi certaine. Doit-on les considérer comme des termes du dédoublement physiologique des matières albuminoïdes, ou proviennent-ils d'une transformation de la cellulose? Cette question ne pourra être résolue que par des expériences très-précises et multipliées, que je me propose d'entreprendre. »

On voit tout l'intérêt du mémoire de M. P. Schutzenberger et la lumière qu'il est destiné à apporter. On ne peut donc que désirer son prompt achèvement. La publication complète de ce mémoire sera une bonne fortune pour le recueil qui le publiera, mais l'auteur l'enverra à l'Institut et là, on le mettra dans les cartons, d'où on l'extraira, peut-être un jour, quand il manquera de la copie pour les *Annales de chimie et de physique*.

— Sur une méthode pour la détermination de la densité des vapeurs; par M. Croullebois. Ce perfectionnement à la méthode de Gay-Lussac a été le sujet, dans la séance du 23 février, d'une protestation de M. Deville. Le chimiste de la Sorbonne, et, après lui, M. Jamin, affirment que ce prétendu perfectionnement, dans lequel on doit manier un ballon de 2 litres plein de mercure et abaisser une cuve à mercure passablement lourde, était une manipula-

tion à peu près impossible. M. Deville a blâmé aussi ce qu'il appelle un manque de respect à la mémoire de Gay-Lussac. En cela, il nous a paru moins heureux. M. Dumas a terminé par la révélation d'un secret qu'il garde depuis quarante ans, et il veut profiter de la circonstance pour en décharger sa conscience. C'est un procédé dont l'avait entretenu Dulong. Espérons que M. Dumas l'insérera dans le prochain *Compte rendu*, ainsi que la discussion fort orageuse qui a eu lieu. Notre Académie est trop longue déjà pour y ajouter encore une nouvelle séance. Cela retarderait d'ailleurs trop notre numéro.

— Réponse de M. Coppet à M. Gernez, sur la critique qu'il a faite de ses observations relatives à l'efflorescence des deux hydrates formés par le sulfate de soude anhydre.

— MM. Dujardin-Beaumetz et Hirne, réclament la priorité sur M. Personne au sujet de sa note sur les propriétés antifermentescibles et antiputrides des solutions d'hydrate de chloral. Alors la note est bonne et vraie et c'est le principal.

— Sur le mode de respiration de diverses espèces de poissons à pharyngiens labyrinthiformes; par M. Charbonnier.

— Sur les fossiles des îles du Cap-Vert, rapportés par M. De Cessac; par M. P. Fischer.

— Mouvements de la chlorophylle dans les Sélaginelles; par M. Ed. Brillieux.

— Sur les relations pouvant exister entre les propriétés thermo-électriques et la forme cristalline; par M. C. Friedel.

— Moyen de transformer promptement, par les vignes américaines, les vignobles menacés par le phylloxera; par M. H. Bouschet.

— De l'anesthésie produite chez l'homme par les injections de chloral dans les veines; par M. Oré. — Dans un cas de tétanos survenu à la suite d'un écrasement de la main, l'auteur a injecté dans une des veines radiales droites, une solution de 9 grammes de chloral hydraté dans 10 grammes d'eau, à deux reprises différentes, trois ou quatre minutes de distance. Immédiatement après la seconde injection, le malade tombait dans un sommeil tranquille: la respiration, d'abord accélérée, devenait calme et régulière. Le pouls qui, avant l'injection, marquait 90 pulsations, descendait à 70; la roideur musculaire disparaissait presque complétement; les mâchoires s'écartaient de 3 centimètres et donnaient passage à la langue.

L'anesthésie était si complète, que l'on a pu explorer le doigt écrasé sans causer aucune douleur au malade, alors qu'avant l'injection la moindre pression y occasionnait les douleurs les plus vives.

Le malade qui avait été endormi ainsi, artificiellement, à cinq heures du soir, ne s'est réveillé qu'à quatre heures du matin. De nouvelles injections ont été nécessaires, mais le malade guérira au sûr.

— A cinq heures et demie, l'Académie se forme en comité secret. — Grand débat, sans doute, pour choisir un successeur à Nélaton. La section veut un chirurgien, une partie de l'Académie un physiologiste: que n'y met-on un chimiste?

Note relative aux fermentations (1).

Par M. Ch. Blondeau.

La réaction que possède un liquide peut faire varier la nature de la fermentation.

Une circonstance mérite de fixer l'attention des chimistes : c'est celle de la nature de la réaction que possède le liquide dans lequel on veut déterminer une fermentation d'espèce particulière.

La première action d'un ferment consiste généralement à modifier le liquide avec lequel il se trouve en rapport, de manière à communiquer au liquide la réaction qui lui convient, et sans laquelle la fermentation ne pourrait pas parvenir à s'établir.

Certains ferments ne paraissent pouvoir se développer que dans des milieux à réaction acide; d'autres, au contraire, réclament un milieu alcalin, et les uns et les autres tendent à le produire aux dépens des substances avec lesquelles ils se trouvent en contact.

---

(1) Cette note nous est envoyée par l'auteur au sujet de la récente discussion sur les urines ammoniacales. Dr Q.

Ainsi, si l'on met en rapport de la levûre de bière qui vient d'être lavée avec de l'eau pure, afin de lui enlever toute réaction acide, et si on l'introduit, dans cet état, dans une dissolution de sucre et d'albumine parfaitement neutre, on voit la dissolution devenir, peu à peu, acide, et ce n'est que lorsqu'elle présente cette réaction d'une manière très-nette, que la fermentation alcoolique se détermine. L'acide qui s'est produit dans ce cas est de l'acide lactique résultant d'une transformation isomérique du sucre, produite par le ferment.

Si l'on sature cet acide, à mesure qu'il prend naissance, au moyen du carbonate de potasse, on pourra empêcher la fermentation alcoolique d'avoir lieu, et, dans ce cas, elle sera remplacée par la fermentation lactique.

Si, au lieu de saturer l'acide à mesure qu'il se forme, on introduit dans la dissolution sucrée une quantité de carbonate de potasse assez considérable pour quelle y détermine une réaction alcaline très-prononcée, dans ce cas encore, tout le sucre est transformé en acide lactique avant que la fermentation alcoolique ne puisse avoir lieu.

C'est là ce qui arrive au jus de betteraves, lorsqu'il contient, en grande quantité, des sels de potasse qui lui communiquent une réaction alcaline. Le ferment, en cherchant à neutraliser l'action de ces sels, transforme le sucre contenu dans le jus en acide lactique.

Pour s'opposer à cet effet, qui se produit souvent en fabrique, il faut saturer la potasse au moyen d'un acide, tel que l'acide sulfurique, et, par ce moyen, changer la nature de la réaction, qui, lorsqu'elle est devenue acide, permet à la fermentation alcoolique de s'établir.

Ces résultats nous apprennent deux choses :

1° Que le ferment qui provoque la fermentation lactique est le même que celui qui fait naître la fermentation alcoolique;

2° Que, suivant la nature de la réaction que présente le liquide fermentescif, l'une ou l'autre de ces fermentations peuvent s'établir.

Le ferment que contient l'urine a besoin, pour se développer, d'un milieu à réaction alcaline, et c'est pour se le procurer que ce ferment, engendré dans l'économie humaine, transforme l'urée en une substance à peu près isomérique, le carbonate d'ammoniaque. Cette transformation a lieu, aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur du corps, et lorsqu'elle a atteint un certain degré de développement, et que la quantité de carbonate d'ammoniaque est assez considérable pour communiquer à l'urine une réaction alcaline, ce liquide exerce une action irritante sur la vessie, qui tend alors à s'en débarrasser.

Toutes les fois que de l'urine séjourne longtemps dans le corps, elle devient plus ou moins alcaline et fait éprouver des sensations pénibles. C'est ainsi qu'après un sommeil prolongé on éprouve un vif besoin d'uriner, circonstance qui tient à la fois à la grande quantité de liquide qui s'est accumulée dans la vessie et à la réaction qu'il possède. En effet, si l'on essaye au papier réactif l'urine émise le matin, on observe que sa réaction est sensiblement alcaline; tandis que, si on la soumet à la même épreuve pendant la journée, on trouve qu'elle est devenue acide.

Si une cause quelconque vient à s'opposer à l'émission de l'urine, elle devient alors fortement alcaline et provoque de vives douleurs, qu'on ne peut apaiser qu'en faisant usage de la sonde.

Toutes les causes qui tendent à changer la réaction que présente naturellement l'urine, contribuent à accélérer la transformation de l'urée et sa conversion en carbonate d'ammoniaque. Ainsi, de l'eau minérale alcaline, du sang, du pus, du mucus, lorsqu'ils pénètrent dans l'intérieur de la vessie, rendent l'urine alcaline et activent l'action du ferment urinaire, qui se trouve, au contraire, retardée par l'absorption de liqueurs acides.

Ces faits nous prouvent que les changements de réaction que l'on observe dans les liquides organiques sont dus à l'action de ferments contenus dans l'économie, où ils ont été placés dans le but de concourir à l'accomplissement de certaines fonctions, et que si l'on vient à modifier la nature de la réaction du milieu dans lequel se trouve le ferment, on peut, en même temps, changer l'espèce de fermentation qui tend à s'y établir.

PRIX PROPOSÉS PAR LA SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE MULHOUSE

POUR 1874.

ARTS CHIMIQUES.

1. Médaille de première classe pour la théorie de la fabrication du rouge d'Andrinople.

2. Médaille de première classe pour un travail théorique établissant la constitution chimique de la substance ou des substances qui accompagnent l'alizarine dans la garance et qui concourent, avec cette matière, à la génération des teintes dites *garancées*.

3. Médaille d'honneur à celui qui aura, le premier, fabriqué et livré aux fabriques d'indiennes d'Alsace un produit artificiel remplaçant la matière colorante de la garance dans toutes ses applications, et en permettant, tant au point de vue du prix qu'à celui de la quantité, l'emploi industriel.

4. Médaille d'honneur pour la préparation de laques de garance foncées, rouges ou violettes.

5. Médaille d'honneur pour une substance qui puisse servir d'épaississant pour couleurs, apprêts ou parements, et qui remplace, avec une économie d'au moins 25 pour 100, toutes les substances employées jusqu'ici à ces divers usages.

6. Médaille d'honneur pour une substance pouvant remplacer, dans l'industrie des toiles peintes, l'albumine sèche des œufs, et présentant une économie notable sur le prix de l'albumine.

7. Médaille d'honneur pour une albumine du sang décolorée et ne se colorant pas par le vaporisage.

8. Médaille d'honneur pour une amélioration importante dans le blanchîment de la laine ou de la soie.

9 Médaille d'honneur pour un procédé de blanchîment enlevant aux tissus de coton écrus toutes les substances amylacées qu'ils peuvent renfermer, sans altérer le tissu et sans augmentation notable de dépenses.

10. Médaille de première classe pour un mémoire sur l'emploi des résines dans le blanchîment des tissus de coton.

11. Médaille de première classe pour une encre devant servir à marquer les tissus de coton destinés à être teints en fonds unis rouge puce et autres couleurs foncées. Cette encre doit encore rester apparente après avoir subi toutes les opérations que ces teintures exigent.

12. Médaille d'honneur pour un mémoire sur le rôle que jouent les diverses espèces de coton dans le blanchîment et la coloration des tissus.

13. Médaille de première classe pour un bleu qui puisse servir à l'azurage des laines et résister à l'action du vaporisage et de la lumière.

14. Médaille de première classe pour toute amélioration de produits chimiques du côté de la pureté et de la concentration : acides, alcalis, sels, savons, matières colorantes et décoctions.

15. Médaille d'honneur pour l'une ou l'autre des couleurs suivantes : rouge métallique, vert métallique foncé, violet métallique, grenat plastique. Une nuance de la série allant du gris perle au bois, susceptible d'être imprimée au rouleau, avec l'albumine pour épaississant.

16. Médaille d'honneur pour un travail théorique et pratique sur le carmin de cochenille.

17. Médaille d'honneur pour un vert transparent, résistant à la lumière et au savon, dont l'éclat, l'intensité, l'application sur tissus de coton et le prix en rendent l'emploi possible en industrie.

18. Médaille de deuxième classe pour un travail sur cette question : L'indigotine peut-elle être régénérée de ses composés sulfuriques?

19. Médaille d'honneur à celui qui aura, le premier, livré aux fabriques d'indiennes de l'Alsace un produit artificiel remplaçant avec avantage la matière colorante bleue de l'indigo.

20. Médaille de première classe à celui qui aura, le premier, livré aux fabriques d'indiennes de l'Alsace un produit artificiel remplaçant avec avantage les dérivés sulfuriques de l'indigo.

21. Médaille de première classe pour un nouveau procédé de fixer par l'impression les couleurs d'aniline d'une manière plus complète que par l'albumine.

22. Médaille d'honneur pour un noir d'aniline soluble dans un véhicule quelconque, pouvant servir en teinture et résistant à l'action de la lumière et du savon autant que le noir d'aniline actuel.

23. Médaille de première classe pour un nouveau noir vapeur, ayant la même intensité et la même solidité que le noir d'aniline, n'affaiblissant pas le tissu et supportant le contact de toutes les autres couleurs, notamment celles à l'albumine, sans nuire lui-même aux nuances auxquelles on l'associera.

24. Médaille d'honneur pour un mémoire sur la composition du noir d'aniline.

25. Médaille d'honneur pour un rouge écarlate susceptible d'applications pareilles à celles des couleurs d'aniline, qui ne soit pas plus cher qu'un ponceau cochenille.

26. Médaille d'honneur pour toute reproduction sur un alcaloïde, artificiel ou naturel, des réactions qui, avec l'aniline, la toluidine, la naphtylamine, donnent le rouge, le bleu, le vert et le noir. Le travail devra être accompagné d'échantillons et recevra la récompense alors même qu'il serait industriellement inapplicable.

27. Médaille d'honneur pour un moyen d'augmenter la solidité des matières colorantes artificielles.

28. Médaille de première classe pour un moyen sûr et pratique d'amener le noir d'aniline, immédiatement après l'impression, au maximum d'oxydation sans avoir recours à l'aérage et sans altérer le tissu, ni attaquer les métaux servant à l'impression.

29 Médaille d'honneur pour l'introduction, dans l'industrie des toiles peintes, d'une nouvelle couleur qui se développe et se fixe dans des conditions analogues à celles dans lesquelles se produit le noir d'aniline; qui soit aussi solide à l'air et à la lumière, et qui résiste à l'action du savon, des alcalis et des acides.

30. Médaille d'honneur pour un alliage métallique ou une autre substance propre à servir pour racles de rouleaux, et qui réunisse à l'élasticité et à la dureté de l'acier la propriété de ne donner lieu à aucune action chimique en présence des couleurs acides ou chargées de certains sels métalliques.

31. Médaille d'honneur ou de première classe pour une amélioration notable faite dans la gravure des rouleaux.

32. Médaille d'honneur, de première ou de deuxième classe (selon le mérite respectif des ouvrages), pour les meilleurs manuels pratiques sur l'un ou l'autre des sujets suivants :

1° Gravure des rouleaux servant à l'impression;

2° Gravure des planches servant à l'impression;

3° Blanchîment des tissus de coton, laine, laine et coton, soie, chanvre et lin.

33. Médaille de première classe pour un mémoire sur cette question : Quels sont les degrés d'humidité et de chaleur auxquels la décomposition des mordants s'opère le plus rapidement et le plus avantageusement?

34. Médaille d'honneur pour une nouvelle machine à rouleaux permettant d'imprimer au moins huit couleurs à la fois, et offrant des avantages sur celles employées jusqu'à ce jour.

35. Médaille d'honneur pour l'introduction ou la fabrication, en Alsace, de cylindres en fer fondu, recouverts de cuivre par la galvanoplastie, et servant à l'impression des indiennes.

36. Médaille d'honneur pour une série de nouvelles couleurs à bases métalliques, inaltérables à l'action de l'air et de la lumière. Ces couleurs, destinées surtout à faire des unis, devront être fixées autrement que par l'albumine, et pouvoir supporter des savonnages.

37. Médaille de première classe pour le meilleur système de cuves de teinture et de savonnage.

38. Médaille d'honneur, de première ou de deuxième classe pour la découverte ou l'introduction d'un procédé utile à la fabrication des toiles peintes ou des produits chimiques.

39. Médaille de première classe pour un procédé permettant de régénérer le soufre contenu dans l'acide sulfurique.

40. Médaille de première classe pour un appareil réglant automatiquement la température et l'état hygrométrique de l'air dans les étendages des fabriques d'indiennes.

41. Médaille de première classe pour un appareil transmettant à distance les indications thermométriques.

42. Médaille d'honneur pour un nouveau mode de traitement des différentes espèces d'huiles propres au graissage des machines.

43. Médaille de première classe à l'auteur d'un mémoire traitant de l'inflammabilité comparée des huiles animales, végétales et minérales qui servent dans les ateliers au graissage des machines.

44. Médaille d'honneur à l'auteur d'un mémoire indiquant un procédé qui permette de rendre les huiles minérales saines inflammables, tout en leur conservant leurs qualités lubrifiantes comme huiles à graisser.

45. Médaille d'honneur pour la production de l'acide carminique par synthèse.

46. Médaille d'honneur pour l'introduction dans l'industrie de l'orcéine synthétique.

47. Médaille d'honneur pour la préparation du vermillon sur tissus de coton.

48. Médaille d'honneur pour un bleu analogue au bleu d'outremer comme nuance et solidité, fixé sur tissus de coton par un procédé chimique sans l'aide de l'albumine ou d'un autre épaississant produisant l'adhésion par coagulation,

49. Médaille d'honneur pour une méthode pratique d'extraire de la garance la matière colorante rouge orangée, et dont le prix permette l'emploi de ce produit dans l'impression des tissus de coton.

50. Médaille de deuxième classe pour celui qui aura, le premier, livré aux fabriques d'indiennes d'Alsace une terre de pipe naturelle ou fabriquée artificiellement, en poudre impalpable, pouvant servir d'épaississant pour les couleurs destinées à l'impression au rouleau, et entièrement débarrassée des corps durs et sablonneux qui l'accompagnent presque toujours.

51. Médaille de première classe pour le meilleur système de cuves servant à teindre les tissus au large.

INDUSTRIE DU PAPIER.

1. Médaille d'honneur, à laquelle sera ajoutée une somme de 4,000 francs, pour la production et l'application en France d'une pâte blanche, produit de la désagrégation chimique du bois. Le prix de revient de cette pâte à papier devra être tel, qu'elle puisse s'employer pure ou par mélange, et remplacer avantageusement la pâte de chiffon dans les papiers blancs d'écritures ou d'impression de sortes courantes.

2. Médaille d'honneur pour le meilleur mémoire traitant de la décoloration du chiffon et de son blanchîment.

3. Une médaille de première classe pour le meilleur mémoire sur le collage des papiers.

4. Médaille de première classe pour un moyen de neutraliser ou de détourner l'électricité qui est souvent nuisible à la fabrication du papier.

5. Médaille de première classe pour un travail statistique sur l'industrie papetière dans les principaux États de l'Europe (France, Angleterre, Allemagne, Italie, Russie, Espagne, Belgique), et dans les États-Unis d'Amérique.

FAITS DIVERS.

Le bambou, poison dangereux.

Un journal de Java, le *Strait Times*, assure que les Javanais, qu'il dit être très-vindicatifs, emploient, pour se venger de leurs ennemis, un poison tiré d'une plante très-inoffensive en apparence et que, jusqu'ici, on ne soupçonnait pas d'appartenir à la famille des plantes vénéneuses, le bambou.

D'après ce journal, les natifs de l'île coupent le bambou à la hauteur du nœud et détachent,

au moyen d'un instrument tranchant, de l'espèce d'écuelle formée en cet endroit par le roseau, de petits filaments noirs armés d'arêtes imperceptibles.

Ces filaments constituent un poison des plus violents, et contre lequel on n'a pas encore trouvé de remèdes.

Les Javanais mêlent ces filaments à la boisson ou aux aliments; mais ceux-ci, au lieu de descendre dans l'estomac, s'arrêtent à la gorge et se glissent dans les organes respiratoires, où ils ne tardent pas à produire une toux opiniâtre et une inflammation des poumons.

L'empoisonnement par le bambou, essayé sur des chiens, a produit les symptômes suivants : perte de l'appétit; soif ardente; toux opiniâtre; émaciation graduelle; gonflement des paupières. Sous l'influence de ce toxique, l'animal écume, son regard exprime une anxiété constante; bref, il meurt étouffé comme sous l'action d'un gaz mortel.

Signification du mot canadol.

Dans notre numéro de février, article FALSIFICATIONS DES SAVONS MOUS, page 117, par le docteur Vohl, le traducteur n'ayant pu savoir ce que l'auteur entendait par *Canadol*, a laissé ce mot tel qu'il l'a trouvé dans le texte. Plusieurs de nos abonnés nous ayant écrit à ce sujet, nous avons demandé à notre obligeant et savant abonné M. Goppelsrœder, de Mulhouse, de nous éclairer à ce sujet, et nous venons de recevoir sa réponse, dont nous le remercions beaucoup.

« M. H. Vohl dénomme ainsi le naphte (*naphta*), les parties les plus volatiles de la distillation fractionnée du pétrole brut (1), qui peuvent servir à la carburation du gaz d'éclairage, à dissoudre le caoutchouc, et à l'extraction des huiles grasses, au lieu de sulfure de carbone, ainsi que pour éliminer les taches de graisse des étoffes au lieu de benzine. »

M. Georges Ville, professeur de physique végétale au Muséum d'histoire naturelle, ouvrira ce cours le mardi 3 mars 1874, à deux heures, dans le grand amphithéâtre, et le continuera les mardi et samedi de chaque semaine, à la même heure.

La **Gazette d'Augsbourg** annonce que « les souscriptions réunies pour l'érection d'un monument à Liebig s'élèvent à 6,000 thalers. »

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Traité des matières colorantes artificielles; par P. BOLLEY et E. KOPP, professeurs de chimie industrielle à l'École polytechnique de Zurich. — Traduit de l'allemand et augmenté des travaux les plus récents; par le docteur L. GAUTIER. — Paris, 1874. — 1 vol. grand in-8° de 450 pages, avec 26 belles gravures dans le texte. — Chez SAVY, éditeur, 24, rue Hautefeuille. — Prix : 10 francs.

Ce livre, qui se recommande par le nom de ses auteurs, peut être considéré comme le complément de l'excellent *Traité des dérivés de la houille*, de MM. Girard et de Laire; l'exposition méthodique des matières a permis de condenser, dans un nombre de pages relativement peu considérable, les faits principaux concernant les matières colorantes artificielles. Si l'on songe à la rapidité avec laquelle progressent de nos jours la science et l'industrie, l'utilité et l'opportunité de cette publication ne sauraient être contestées.

L'on en jugera, du reste, d'après l'énumération suivante, très-sommaire, du contenu principal des différents chapitres constituant l'ouvrage.

Chapitre Ier. — Le goudron et son traitement industriel. — Préparation des benzines.

Chapitre II. — L'acide phénique, ses homologues et ses dérivés ; Acides picrique et rosolique, aurine, coralline, phénicienne, jaune Victoria.

(1) La maison Zuccani, rue du Temple, 51, à Paris, vend depuis longtemps cette excellente essence sous le nom de : *Esprit minéral de Zuccani*. D^r^ Q.

Chapitre III. — La benzine, ses homologues et ses dérivés : Chlorure de benzyle, nitrobenzine, aniline, toluidine, etc. — Les fuchsines, rosaniline, pseudorosaniline, safranine. — Les violets (Hofmann, Poirrier, Perkin). — Les bleus d'aniline, de diphénylamine, de toluidine, d'azuline. — Les bleus solubles. — Les verts à l'aldéhyde, à l'iode, de méthylaniline. — Les jaunes, bruns, gris et noirs d'aniline.

Chapitre IV. — La naphtaline et ses dérivés : Naphtazarine, rouge de Magdala, jaune de Martius.

Chapitre V. — L'anthracène et ses dérivés : L'alizarine artificielle.

Chapitre VI. — Matières colorantes dérivées des phénols : Phtaléines, galléines, couleurs de résorcine.

Chapitre VII. — Appendice : La cyanine, les acides aloétique et chrysammique; l'acide rufigallique; le murexide.

Une Table analytique et une Table alphabétique des matières, à la fin du volume, contribuent à en faciliter l'usage.

Instruction sur l'analyse chimique qualitative des substances minérales; par le professeur Stædeler, revue par le professeur H. Kolbe et traduite par le docteur L. Gautier. — Chez C. Reinwald et Comp. — Paris, 1873.

M. Stædeler, de son vivant professeur de chimie analytique à l'École polytechnique fédérale de Zurich, avait rédigé, pour les élèves du laboratoire, un petit Traité d'analyse minérale qualitative, qui se distingue par sa méthode rationnelle et exacte, par sa simplicité et par sa très-grande clarté.

Aussi n'a-t-il pas tardé à être introduit dans beaucoup de laboratoires de l'Allemagne et de la Suisse et est-il devenu une espèce de *vade-mecum* des jeunes chimistes qui s'initient aux opérations élémentaires de la chimie qualitative.

L'opuscule traite d'abord des essais préliminaires au chalumeau, puis des méthodes de dissolution des trois catégories suivantes de substances :

1° Métaux lourds et leurs combinaisons sulfurées.

2° Oxydes, sels et sulfures alcalins.

3° Silicates.

Enfin, des opérations nécessaires pour la recherche d'abord des bases divisées en six groupes, puis des acides répartis en trois groupes.

Un petit chapitre, avec une belle planche coloriée, est réservé aux notions élémentaires d'analyse spectrale,

Nous ne doutons point que ce petit livre, du reste édité avec une certaine élégance, ne soit bientôt apprécié par les élèves des laboratoires de chimie en France. E. K.

La chaleur, mode de mouvement; par John Tyndall L. L. D., F. R. S., professeur de philosophie naturelle à l'Institution royale de la Grande-Bretagne. — 2e édition française, traduite de l'anglais sur la 4e édition; par M. l'abbé Moigno. — 1 gros volume in 12 de 576 pages sur papier très-fort avec de nombreuses figures dans le texte. — Prix : 8 francs. — Publié et édité par Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55.

La 1re édition anglaise de ce traité avait paru en février 1863; la 2e édition, en février 1865; la 3e édition, en 1868; enfin, la 4e édition, en mars 1870. — C'est sur cette dernière édition que l'abbé Moigno a fait la 2e édition française. On sait tout le succès que cet ouvrage a eu non-seulement en Angleterre, mais en Europe, et c'est une bonne fortune pour la France que l'auteur ait confié à un savant aussi compétent que l'abbé Moigno le soin de nous faire connaître un de ses meilleurs ouvrages. Édité cette fois-ci par la maison Gauthier-Villars, cet ouvrage a gagné à ce changement une grande quantité de gravures et un papier d'une excellente qualité. Quant à l'exécution typographique, elle est parfaite et le tirage n'a pas perdu à changer d'imprimeur, ce qui n'est pas peu dire, puisque c'était M. Simon Raçon qui avait fait la première édition. M. Tyndall sera donc content; quant à l'abbé Moigno, il n'est pas assez artiste pour apprécier ces choses-là.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

40389 Paris. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE, et COCK, rue de Rivoli, 144.

LIBERTÉ. — ÉGALITÉ. — FRATERNITÉ.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE.

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES.

Travaux publiés à l'étranger.

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES.

JOURNAL MENSUEL.

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

388e Livraison. AVRIL. Année 1874.

SOMMAIRE.

Pages

Une nouvelle physiologie ; par M. Ch. Blondeau..... 291

Sur les spectres de fluorescence et d'absorption des sels d'uranium ; par MM. les docteurs Henri Morton et Carrington Bolton (suite et fin).... 305

Relations fluorescentes des sels basiques d'oxydes d'uranium ; par M. le docteur Henri Morton, Dr Ph..... 318

Laboratoire technique du Polytechnicum de Zurich..... 320

Sur la réduction du chlorure ferrique en chlorure ferreux dans l'analyse quantitative des minerais de fer ; par M. Ad. Kopp, de Wasselonne (Bas-Rhin). — De l'action de l'hydrogène sulfuré sur le chloral hydraté ; par M. G. Wyss. — Sur l'emploi du prussiate jaune de potasse desséché en place du cyanure de potassium, pour la préparation de composés cyanurés organiques ; par M. Otto N. Witt..... 320

Les produits chimiques à l'Exposition de Vienne (suite) ; par M. Emile Kopp..... 325

Sur une méthode ayant pour but le raffinage de la fonte de fer et sa transformation en fer ou en acier ; par sir François-Charles Knowles..... 334

Études critiques pour servir à la connaissance du chlorure de chaux ; par MM. E. Richlers et S. Junker..... 349

Académie des sciences..... 358

SÉANCE DU 23 FÉVRIER. — Détermination des densités de vapeur. Critique de M. Deville. — Procédé de M. Dulong, révélé par M. Dumas. — Les oiseaux découverts par l'abbé David dans l'ouest de la Chine. — M. Duchemin, toujours ingénieux, adresse à l'Académie des spécimens fixés sur verre de limaille de fer ayant obéi à l'action du magnétisme. — Procédé Fallières contre l'invasion du Phylloxera sur les vignes non atteintes. — M. Dumas annonce que la caisse consacrée aux dépenses contre le Phylloxera est vide. — Sur la distribution et la détermination du thallium ; par M. Phipson. — Sur la présence d'argent métallique dans la galène ; par le même. — Sur un nouvel appareil pour enregistrer la direction des nuages ; par M. de Parville, etc., etc..... 358

SÉANCE DU 2 MARS. — Sur les eaux acides qui prennent naissance dans les volcans des Cordillières ; par M. Boussingault (fin). — Mort de M. Quetelet. — Un mémoire *autorisé*, de M. J. Vesque. — Nouveau signe de la mort ; par M. Bouchut. — Mode de

Pages

production de certains courants d'induction; par M. A. Gaiffe. — De l'influence des substances albuminoïdes sur les phénomènes électro-capillaires; par M. Onimus. — De l'action du chloral sur l'albumine; par M. Byasson. — Anesthésie produite par le chloral; par M. Oré. — Le *Mémorial de l'officier du génie*, etc., etc..... 360

Séance du 9 Mars. — Sur un nouveau spiral réglant des chronomètres et des montres; par M. Phillips. — Recherches sur la dissociation cristalline; par MM. Favre et Valson. — Nouvelle note sur les vagues de hauteur et de vitesse variables; par M. E. Bertin. — M. Decharme et son givre. — M. Berthelot. — L'*Annuaire météorologique et agricole de l'Observatoire de Montsouris*. — L'*Annuaire* Figuier. — M. Hatzfeld et la conservation des bois par l'acide tannique. — Expériences de M. Grison contre le Phylloxera. — Les prédictions de MM. de Tastes et Charles Deville. — M. Descloizeaux présente des photographies, prises au Spitzberg, par M. Nordenskiœld. — Sur le palladium hydrogéné; par MM. Troost et Hautefeuille. — Nouvel appareil pour doser les tannins contenus dans diverses matières astringentes; par M. Terreil. — Présentation de la section de médecine et de chirurgie à la suite du Comité secret, etc., etc..... 363

Séance du 16 Mars. — Présentation de la 1re partie du XLIe volume des *Mémoires de l'Académie*. — Recherches sur l'isomérie symétrique et sur les quatre acides tartriques; par MM. Berthelot et Jungfleisch. — Élection de M. Gosselin pour remplacer feu Nélaton. Trois tours de scrutin. — Sur les chaleurs de combustion des diverses variétés de phosphore rouge; par MM. Troost et Hautefeuille. — Des fonds envoyés au Phylloxera. — Nature chimique du sulfure de fer contenu dans les fers météoriques; par M. Stanislas Meunier, etc., etc..... 368

Comptes-rendus des mémoires publiés dans le Bulletin de la Société chimique de Berlin; par M. F. Reverdin..... 371

Sur les composés aromatiques du phosphore; par M. A. Michaelis. — Sur la sulfourée et la guanidine; par M. J. Vohland. — Sur le nitro-anthracène; par M. Ernst Schmidt. — Sur la préparation du phénanthrène; par le même. — Sur les dérivés du diphényle; par M. A. Osten. — Matière colorante jaune dérivée du cressol..... 371

Les acides sulfonaphtoïques; par M. Balthershall..... 377

Du dosage du plomb dans les minerais; par M. Lœve..... 379

Machines infernales..... 380

Recettes et formules. — Secrets des arts..... 380

Publications nouvelles..... 383

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Chimie inorganique élémentaire; leçons professées à la Faculté de médecine; par Edouard Grimaux, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris. — 1 vol. in-18 avec figures. — Prix : 5 francs. — Chez Germer Baillière, rue de l'École-de-Médecine, 17.

Problèmes plaisants et délectables qui se font par les nombres; par Claude-Gaspar Bachet, sieur de Méziriac. — 3e édition, revue, simplifiée et augmentée; par A. Labosne, professeur de mathématiques. — Réimpression d'amateur sur carré vergé. — Prix : 6 francs. — Édité par Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55.

Traité théorique et pratique d'hydrothérapie, comprenant les applications de la méthode hydrothérapique au traitement des maladies nerveuses et des maladies chroniques; par M. le docteur Beni-Barde, médecin en chef de l'établissement hydrothérapique d'Auteuil, lauréat de l'Académie de médecine, membre de la Société d'hydrologie. — 1 vol. grand in-8°, de 1,040 pages, orné de nombreuses figures dans le texte. — Prix : 16 francs. — En vente chez Georges Masson, 17, place de l'Ecole-de-Médecine, à Paris.

UNE NOUVELLE PHYSIOLOGIE.

Par M. Ch. Blondeau.

PREMIÈRE PARTIE.

La physiologie est la science qui étudie toutes les manifestations de la vie, et, par suite, elle s'attaque aux phénomènes les plus compliqués de la nature vivante. On ne doit donc pas être étonné de voir qu'elle est en retard par rapport aux autres sciences, dont le but est bien défini et le champ mieux limité. On est forcé de reconnaître que dans l'état actuel des choses, le point de vue sous lequel la physiologie envisage l'édifice organique est sujet à contestation, et que le but que cette science se propose d'atteindre n'est pas encore nettement défini ; et qu'enfin les expériences sur lesquelles s'appuient les théories qu'elle professe ne sont pas à l'abri de la critique. Nous croyons donc pouvoir avancer que, pour devenir une science exacte, la physiologie a besoin de s'appuyer sur des bases plus solides que celles sur lesquelles elle repose actuellement.

De telles assertions ont besoin de preuves. Nous allons essayer de les fournir.

Les physiologistes considèrent généralement le corps de l'homme comme un édifice dans un état d'équilibre instable, toujours en construction, et toujours en réparation, et dans lequel la matière organisée ne participe que pendant un temps très-court au bénéfice de la vie, après lequel elle doit être remplacée par de la matière inerte, que l'organisation est chargée d'élaborer, avant de pouvoir se l'assimiler et lui communiquer la vitalité. C'est ce qu'on a résumé en disant que la matière est entraînée dans le tourbillon vital, d'où elle a hâte de se dégager, pour rentrer dans le sein de la nature morte, duquel elle était sortie.

La plupart des naturalistes ne considèrent la force vitale que comme un agent en lutte continuelle avec les influences extérieures qui tendent à le neutraliser, et la mort ne serait, suivant eux, que la conséquence de cette lutte inégale, dans laquelle des agents tels que l'air, la chaleur, le froid, l'humidité, finissent toujours par triompher. Bichat a résumé ces idées d'organisme vital en disant : la vie n'est que l'ensemble des fonctions qui résistent à la mort.

A la vérité, M. Cl. Bernard a combattu cette manière de voir, en inscrivant dans son *Traité de physiologie générale* les lignes suivantes : « Il n'y a pas dans les corps vivants deux ordres de forces séparées et opposées par la nature de leurs phénomènes : les unes qui créent la matière organisée avec ses propriétés caractéristiques, les autres qui la détruisent en la faisant servir aux manifestations vitales. Il n'y a que des éléments histologiques qui fonctionnent évolutivement et tous suivant une même loi. »

Sauf de rares exceptions, les physiologistes ne voient dans le corps humain qu'un édifice en construction dont les pertes incessantes ne peuvent être réparées que par les aliments qui doivent lui être fournis d'une manière continuelle, afin de prévenir les effets d'une conflagration générale. Ce point de vue se fonde sur les expériences de Lavoisier, lesquelles l'ont conduit à admettre que la respiration n'est qu'un phénomène de combustion ordinaire, alimentée par les éléments du sang et des tissus, qui, dans cette circonstance, doivent être considérés comme des combustibles à l'aide desquels s'entretient la chaleur animale. Si l'expérience directe n'avait prouvé que l'hypothèse de Lavoisier ne repose sur aucun fait positif, et n'avait fait voir, au contraire, que l'oxygène contenu dans l'air ne peut se combiner ni aux éléments du sang, ni à ceux des tissus, à la température du corps des animaux, le raisonnement seul aurait suffi à établir que cette assimilation du corps de l'homme à une sorte de fourneau dans lequel on brûle, pour produire de la chaleur, les matériaux qui entrent dans sa constitution, est forcée, et contraire à ce que la raison nous indique. Que dirait-on, en effet, d'un architecte qui étant chargé de construire un édifice dont la température intérieure devrait être constante, ne trouverait rien de plus ingénieux que d'employer les matériaux qui entrent dans la construction à produire la chaleur qui lui est nécessaire, quitte

à les remplacer au fur et à mesure qu'ils seraient détruits par la combustion? Tout le monde aurait compris de suite qu'il eût été plus simple et plus économique d'échauffer les différentes parties de l'édifice au moyen d'un calorimètre, et on aurait reproché, avec raison, à l'architecte, son ignorance absolue des règles les plus élémentaires de son art. Ne serait-on pas en droit d'adresser le même reproche au suprême architecte, s'il avait fait que le corps de l'homme ne pût se procurer la chaleur qui lui est nésessaire qu'aux dépens de sa propre substance? Oh! certes, le Créateur a su trouver un moyen plus rationnel de satisfaire à la condition qu'il s'était proposé de remplir : il a voulu que l'organisme produisît lui-même le liquide dont la combustion facile lui permît d'engendrer en brûlant la quantité de chaleur dont le corps a besoin, sans qu'il fût obligé de recourir à l'emploi des matériaux qui le composent. En agissant ainsi il a assuré la stabilité de l'ensemble, et par suite la fixité nécessaire à l'exercice des diverses fonctions que l'être organisé doit remplir.

Nous ne saurions donc nous élever trop énergiquement contre l'opinion de ceux qui soutiennent que les corps vivants sont des composés instables, qu'ils se désorganisent continuellement sous les influences extérieures, et qu'ils ne vivent même qu'à cette condition. Pour que la vie puisse se continuer, il faudrait donc que la matière vivante, qui forme les éléments histologiques, se renouvelât constamment à mesure qu'elle se décompose, et par suite on serait conduit à regarder la cause de la vie comme résidant dans la puissance d'organisation qui crée la machine vivante et répare ses pertes incessantes.

En admettant, ainsi que nous avons eu déjà l'occasion de le dire, que les organes sont formés par l'adjonction de cellules, qui elles-mêmes se multiplient par voie de génération, on conçoit que l'édifice engendré par ce mode de reproduction soit assez stable pour n'avoir pas besoin à chaque instant de réparation, et que la vie de l'ensemble persiste pendant tout le temps que l'existence des éléments histologiques n'est pas compromise. D'après cela on doit distinguer dans l'être vivant deux modes d'existence, qui, sans être complétement distinctes, ne sauraient cependant être confondues; l'une que nous appellerons *la vie cellulaire ou embryonnaire*, l'autre *la vie individuelle ou organique*. Pour faire comprendre la différence qui existe entre ces deux sortes d'existences, nous prendrons un exemple qui nous permettra d'assigner les caractères qui les différencient. L'œuf de l'oiseau, qui renferme le germe de l'animal qui va se développer sous l'influence de la chaleur produite par l'incubation, nous offre un exemple de la vie cellulaire en fonction. En effet, c'est à une cellule contenue dans son intérieur, laquelle se nourrit aux dépens de l'albumine de l'œuf et qui peut par suite se multiplier avec une étonnante rapidité, qu'est due la formation des organes qui sont, ainsi que nous l'avons dit, constitués par la réunion de cellules semblables à la cellule mère. Sous l'influence de la force *organisatrice* ou *organogénique*, les cellules se réunissent sous une forme déterminée à l'avance, et leur ensemble constitue un être semblable à celui qui a produit l'œuf dans lequel s'est accompli le travail organogénique.

Lorsque cette période d'organisation est achevée, la vie cellulaire qui avait suffi à cette œuvre, continue son action, et va être secondée par la vie individuelle qui anime les organes, lesquels vont entrer en jeu et accomplir les différentes fonctions pour lesquelles ils ont été construits. Ainsi le sang commence à circuler dans les vaisseaux, le foie sécrète la bile, les muscles vont pouvoir se contracter, la respiration va commencer à s'effectuer, et les instincts à s'éveiller. Pendant tout le temps que les fonctions de la vie individuelle s'exercent, les organes continuent à prendre de l'accroissement par l'adjonction de nouvelles cellules aux anciennes, et les premières, dirigées par la force organisatrice, vont se joindre aux dernières pour augmenter le volume des organes.

Voilà ce qui se passe chez l'être organisé pendant sa période d'accroissement. Mais bientôt par l'exercice même de leurs fonctions les organes s'affaiblissent, et un moment arrive où l'estomac digère avec moins d'activité et ne peut plus fournir aux cellules la quantité d'éléments nécessaires à leur multiplication. Aussi leur propagation va-t-elle en diminuant, et se réduit bientôt à n'être strictement que celle qui suffit à l'entretien des diverses parties, et au remplacement de celles que la vie a usées et mises hors de service. Le corps se trouve alors dans sa période stationnaire, pendant la durée de laquelle les organes ne prennent plus d'accroissement, et ne font que le maintenir dans l'état auquel il est parvenu. A cette pé-

riode en succède une autre, pendant laquelle les organes continuent à s'affaiblir, et où les cellules trouvent de moins en moins des éléments de nutrition; en sorte que leur multiplication va continuellement en diminuant et ne suffit plus à réparer les pertes que fait à chaque instant l'organisme. C'est la période de décroissance qui commence et s'accélère d'autant plus que les organes ont été plus détériorés par l'exercice des fonctions qu'ils ont accomplies pendant la durée de l'existence.

Dans la succession des phénomènes qui constituent, à proprement parler, la vie animale, rien ne prouve qu'une partie de l'organisme a été détruite par la combustion, rien ne nous fait voir l'influence d'agents extérieurs pour ralentir ou accélérer l'évolution de l'être organisé, rien ne montre que des actions chimiques interviennent pour favoriser ou entraver la vie dans son cours. Au contraire, tout nous prouve que la force vitale suffit à son œuvre, que l'évolution de l'être s'effectue sous sa seule influence, et qu'excepté dans certaines circonstances, telles que la respiration, les agents extérieurs ne concourent pas à l'exercice des fonctions vitales.

La vie individuelle est si intimement unie à la vie des cellules que lorsque l'une d'elles est en souffrance, la vie de l'ensemble s'en ressent aussitôt. C'est ainsi qu'une plaie locale peut produire un malaise qui retentit dans toute l'économie; en sorte que si la théorie professée de nos jours par les physiologistes était exacte, et que les cellules qui composent les organes fussent soumises à chaque instant à une cause de destruction, la vie ne serait qu'une succession de souffrances et la mort un véritable bienfait.

Comme on ne saurait admettre que cette cause de destruction constante, cette combustion incessante existe également dans le règne végétal, dans lequel cependant on voit la durée de la vie plus ou moins limitée, on a été conduit à admettre que la force vitale qui anime les plantes est soumise à d'autres conditions que celles qui régissent l'existence des animaux, et c'est ainsi qu'on a adopté l'opinion qu'il existe *un dualisme* dans les fonctions, suivant qu'elles s'exercent dans les animaux ou dans les végétaux, opinion qui ne repose sur aucun fait bien établi ou sur aucune considération sérieuse.

Si le point de vue sous lequel les physiologistes considèrent l'existence animale nous paraît inexact, nous ne partageons pas davantage leur manière de voir lorsqu'ils cherchent à établir une opposition, un antagonisme même, entre la force qui anime les végétaux et celle par laquelle se révèle l'existence des animaux. Suivant l'opinion générale, l'animal serait un appareil de combustion, de destruction; la plante, au contraire, serait un appareil de réduction, de combinaison. Ce que l'animal détruit, la plante le reconstitue, ce que le premier consomme doit lui être fourni par la dernière.

Suivant nous la force vitale est une dans son essence, et les faits par lesquels elle se manifeste, loin de présenter un antagonisme ou une opposition quelconque, offrent entre eux la plus complète analogie, ainsi que nous avons essayé de le démontrer.

Les physiologistes ont cru pouvoir appuyer leur manière de voir sur une expérience célèbre de Priestley, lequel a constaté que de l'air vicié par la présence de l'acide carbonique exhalé du poumon d'un animal peuvait être restitué dans son état primitif, lorsqu'on venait à placer dans son intérieur une plante qui absorbait l'acide carbonique par ses organes foliacés, décomposait cet acide en s'emparant du carbone qu'il contient, et restituait à l'atmosphère l'oxygène nécessaire à la respiration des animaux. La fonction respiratoire s'effectuerait donc d'une manière inverse dans les deux règnes : l'animal brûlerait le carbone contenu dans ses organes au moyen de l'oxygène de l'atmosphère, et produirait ainsi de l'acide carbonique. La plante, par une opération inverse, s'emparerait de l'acide carbonique et le réduirait en s'assimilant le carbone et en restituant l'oxygène à l'atmosphère. On trouvait même dans ce fait l'explication d'une des harmonies les plus curieuses de la nature, de celle par laquelle s'entretient la pureté de l'air au milieu des causes nombreuses qui tendent à l'altérer, en versant continuellement dans son sein des torrents d'acide carbonique produits par la combustion et par la respiration.

Cette interprétation de la cause qui maintient constante la composition de l'atmosphère peut être contestée; car l'expérience n'apprend nullement que l'acide carbonique soit décomposé par les parties vertes des plantes sous l'influence de la lumière, et le carbone qui entre

dans la constitution des tissus végétaux ne provient pas de la source qu'on a indiquée. Ce sont les racines qui puisent dans le sol les éléments à l'aide desquels les végétaux préparent les éléments qui doivent servir à leur nutrition, tandis que la respiration consiste, comme chez les animaux, dans un simple échange entre les gaz contenus dans leur milieu intérieur et ceux de l'atmosphère. La plante n'est pas plus un appareil de réduction que l'animal n'est un appareil de combustion ; ce sont, l'un et l'autre, des êtres organisés qui savent préparer, pour les besoins de leur nutrition, les aliments qui conviennent à leur développement.

Si le point de vue sous lequel les physiologistes ont considéré les manifestations de l'existence dans les deux règnes n'est pas exact, le but que doit se proposer la science qu'ils étudient, ne nous paraît pas suffisamment défini. Cette question est cependant d'autant plus importante à résoudre, que l'on peut avancer sans crainte que la physiologie générale ne sera véritablement constituée que lorsque son but sera bien déterminé, et qu'elle connaîtra d'une manière précise le problème qu'elle a à résoudre. Le but que le physiologiste doit se proposer d'atteindre, c'est la connaissance des procédés organiques mis en œuvre par la nature vivante pour arriver à un résultat déterminé. C'est par l'examen de la structure et des propriétés spéciales des appareils vitaux qu'on peut avoir l'espoir d'en comprendre le mécanisme ; mais c'est surtout par l'étude de la force vitale qui préside à l'organisation tout entière, qui donne la forme au corps, l'impulsion à ses organes, la sensibilité à ses nerfs, la pensée au cerveau, et que l'on retrouve toujours comme le principe actif de toutes les manifestations de l'être vivant, que l'on peut espérer remonter à la cause de toutes ces manifestations. Avant d'aborder l'étude de la force vitale et des effets qu'elle produit, jettons un rapide coup d'œil sur les différentes manières dont les physiologistes ont envisagé les deux éléments qui entrent dans la constitution de tout être organisé, c'est-à-dire la force et la matière.

Une question s'est imposée de tout temps à l'attention des savants qui ont cherché à se rendre compte des phénomènes que présente l'organisation; en ne voyant dans la nature que de la matière et des forces qui la mettent en mouvement, ils ont été naturellement portés à penser, que les êtres organisés devaient être soumis aux mêmes conditions que celles qui régissent le monde matériel, et ils en ont conclu qu'étant formés des mêmes éléments, ils devaient recevoir l'impulsion d'une force analogue à celle qui met la matière inerte en mouvement, et qu'ils ont désignée sous le nom de force vitale. L'existence d'une force spéciale aux êtres organisés parut à quelques physiologistes une hypothèse superflue; ils prétendirent que la matière suffisait seule à rendre compte des phénomènes vitaux, pourvu qu'on admît au nombre de ces propriétés, la faculté de revêtir la forme organisée, lorsqu'elle se trouve placée dans des circonstances favorables, et que les mouvements que peut prendre l'organisme, une fois qu'il est constitué, sous l'influence des excitations extérieures, suffit à expliquer les divers phénomènes qui s'observent dans l'être vivant. Voici, en effet, ce que dit à ce sujet M. Moleschott :

« Toute la science de la vie n'est qu'une extension de la physique et de la chimie; la pensée se réduit à un mouvement de la matière cérébrale, comme le son résulte d'un mouvement de l'air, la lumière de celui de l'éther. Nous ne sommes nous-mêmes qu'un flot parmi les flots de cet océan infini. Quant à notre volonté, elle est la conséquence nécessaire de tous les mouvements qui nous sollicitent, et comme la planète est fixée invariablement à son orbite, elle se lie invinciblement à une loi générale. »

Telle est, en abrégé, la manière de voir des philosophes matérialistes, et pour combattre l'opinion de ceux qui admettent l'existence d'une force spéciale pour pouvoir expliquer les phénomènes de la vie, ils soutiennent qu'il n'y a que la matière qui soit éternelle et soumise à d'incessantes transformations. Qu'aucune force ne peut se concevoir en dehors de la substance matérielle, et qu'une force, sans un agent matériel qui la supporte, est une conception dénuée de réalité, une représentation abstraite et privée de tout fondement.

Vouloir préciser la nature d'une force nous paraît une prétention exagérée, dire qu'elle ne peut agir ni se manifester sans le secours de la matière, c'est la rattacher invinciblement à cette dernière, et la considérer, en quelque sorte, comme une de ses propriétés, tandis que tout prouve qu'elle en est indépendante, puisqu'elle peut ne réagir sur elle que dans des

circonstances particulières. Ainsi, pendant le sommeil, la force motrice qui met les membres en mouvement, suspend complétement son action, et même pendant l'état de veille, il n'y a que certaines forces qui soient en action, et d'autres qui ne se mettent en mouvement que sous l'influence de la volonté. Peut-on raisonnablement admettre qu'une force qui interrompt fréquemment son action, qui se modifie suivant les circonstances, qui obéit à la volonté soit inhérente à la matière, et qu'elle ne saurait exister en l'absence des organes? La force qui anime l'être existe encore, bien qu'elle ne puisse manifester son action; elle existe dans le germe avant que les organes soient constitués, elle existe dans l'œuf avant que la chaleur de l'incubation lui ait permis de se manifester; mais, alors, elle existe à l'état latent, état dans lequel elle peut persister plus ou moins longtemps sans pour cela cesser d'être. Cette indépendance et cette non-continuité d'action est même ce qui sert à établir une différence tranchée entre la force qui anime les êtres organisés et les autres forces de la nature. Ainsi, la gravité, l'affinité chimique, forces essentiellement inhérentes à la matière, ne suspendent pas leur action, ne la modifient pas; elles sont perpétuellement en activité; ce sont, en quelque sorte, des propriétés matérielles, tandis que la force vitale inhérente à l'organisation disparaît en même temps que cette dernière.

Si nous ne possédons aucune notion bien précise sur la nature des forces qui, suivant l'expression de M. Cl. Bernard, ne sont que des abstractions, des formes de langage, et si nous ignorons les liens qui les rattachent à la matière, peut-être serons-nous mieux renseignés sur la matière elle-même? Mais, cette dernière, nous ne la connaissons que par les phénomènes dont elle est le siége et par les propriétés qu'elle manifeste; ce qu'il y a au-dessous des phénomènes, le substratum, la substance nous échappe complétement. Ce que nous savons fort bien, c'est que la matière organisée diffère, sous tous les rapports, de la matière inerte, et qu'elles présentent, dans leur manière d'être, une opposition constante et dont il est impossible de n'être pas frappé. Toutes les fois qu'on a cherché à pénétrer le secret de la vie, on a été conduit à se demander comment il se fait que l'instinct et l'intelligence semblent être attachés à des organes périssables, portant en eux-mêmes des germes de destructions, tandis que le minéral, qui n'a ni vie individuelle, ni sentiment, ni pensée, ne change jamais et est soumis à des lois indépendantes de la durée. Tout observateur est frappé de ce contraste qui fait que, d'un côté, la matière dans laquelle la vie va puiser les matériaux qu'elle met en œuvre est immuable, éternelle; de l'autre, des combinaisons d'éléments identiques, associés d'après des règles spéciales, et qui deviennent des êtres vivants mais destructibles, des êtres actifs qui donnent eux-mêmes naissance à des forces. On a vraiment de la peine à expliquer une pareille transformation, une telle métamorphose. Ainsi, l'homme qui occupe une si petite place dans l'univers, mais qui embrasse par la pensée toute son étendue, ne vit qu'un instant, et, pendant le cours de sa fragile existence, il est soumis à toute sorte d'infirmités, et finit toujours par rendre à la terre les matériaux qu'il ne lui a empruntés que pour une courte durée. Ainsi se vérifie le texte de l'écriture : *Tu es pulvis et in pulverem reverteris*. Ce qui confond encore la pensée, c'est de voir qu'une pierre qui tombe, un grain de sable qui se forme dans la vessie, suffisent pour anéantir la force vitale qui anime l'être organisé, et le rejeter dans le gouffre de la vie inorganique, tandis que le minéral résiste sans éprouver d'altération, et cela pendant des siècles, aux influences extérieures qui l'assiégent de toute part. C'est là un problème qui déconcerte la pensée, et dont on ne peut trouver la solution qu'en acquérant la conviction que la matière organisée est aussi éternelle, et qu'elle posssède dans la faculté de reproduction dont elle est douée un moyen de lutter victorieusement contre toutes les influences qui tendent à la détruire. La vie est en lutte continuelle contre la mort, et ce n'est pas cette dernière qui triomphe, car la force de reproduction est plus énergique que les causes de destruction qui assiégent l'individu.

Puisque nous ne connaissons d'une manière exacte, ni la nature de la matière ni celle des forces qui la mettent en mouvement, et que nous ne pouvons espérer de parvenir à pénétrer l'essence des divers agents, pourquoi ne nous bornerions-nous pas, comme on le fait en physique et en chimie, à étudier les effets de la force vitale, et, d'après la nature de ces effets, à tirer quelques inductions sur la nature de cette force? C'est ce que nous avons déjà

cherché à faire, et ce que nous nous proposons de continuer, en exposant la suite de nos recherches sur cet important sujet.

DEUXIÈME PARTIE.

La physiologie est l'étude des effets produits par la force vitale, de même que la physique, est l'étude des effets produits par la chaleur, la lumière, l'électricité, le magnétisme; de même que la chimie est l'étude des effets produits par la force de l'affinité.

La force vitale qui anime tous les êtres organisés est la résultante de plusieurs forces dont les effets différents concourent chacun pour une part à l'ensemble des phénomènes qui constituent la vie. C'est en étudiant les modifications qui s'accomplissent dans les êtres vivants, depuis le moment de leur naissance jusqu'à celui de leur mort, qu'on parvient à démêler les causes qui produisent ces changements, qui donnent lieu à des effets que l'on peut ranger sous les dénominations suivantes : effets organogéniques, physiques, chimiques, mécaniques et intellectuels.

Pour parvenir à constater que la force vitale peut produire de pareils effets, il n'est pas nécessaire de la considérer dans les organisations les plus élevées, il suffit de l'étudier dans son expression la plus simple, et lorsqu'elle se borne à animer une simple cellule, dont l'évolution fournit un exemple de ce que nous avons appelé *la vie cellulaire.*

Des physiologistes français, MM, Turpin et Cagniard-Latour, ont reconnu que la cellule de la levûre de bière constitue un être organisé, pouvant donner naissance à une multitude de cellules, dont l'ensemble forme un végétal cryptogamique, auquel ils donnèrent le nom de *torula cerevisiæ*. En prenant un de ces globules, et en le plaçant dans un milieu convenable à son développement, c'est-à-dire dans un liquide qui contient à la fois du sucre et de l'albumine, on observe qu'il ne tarde pas à émettre à sa surface de petits bourgeons qui, peu à peu, augmentent de volume, et qui, une fois qu'ils ont atteint le terme de leur développement, se détachent de l'utricule mère pour aller vivre d'une existence indépendante, pendant la durée de laquelle ils reproduisent la série de phénomènes auxquels a donné naissance l'utricule génératrice.

Pendant que ces effets de nutrition et de prolification se produisent, des phénomènes chimiques interviennent dans le milieu où la vie se développe et se multiplie. C'est à ces effets que l'on donne le nom de fermentation, laquelle consiste dans la décomposition du sucre et sa transformation en alcool et acide carbonique, dans le but de créer un milieu qui mette les globules à l'abri de l'air, lequel est nuisible à leur développement. Mais comme, en même temps que l'acide carbonique se dégage, de l'alcool prend naissance, et que bientôt la quantité de ce liquide est suffisante pour plonger les globules dans un état de torpeur tel qu'ils ne peuvent plus réagir sur le sucre; la fermentation s'arrête, pour ne reprendre son cours sous une autre forme, que lorsque l'acide carbonique a été expulsé du liquide et remplacé par de l'air atmosphérique.

Alors les globules s'organisent en se réunissant sous forme de membrane (mère du vinaigre), forme sous laquelle ils respirent en condensant l'oxygène de l'air et en déterminant la combustion de l'alcool, qui se transforme d'abord en acide acétique, puis en acide carbonique et en eau. Nous voyons que, dans cette circonstance, le globule organisé donne naissance, par le fait même de son existence, à des effets organogéniques, à des effets chimiques et même physiques, car le milieu dans lequel s'est opérée la formentation a varié d'une manière sensible et s'est élevé d'un certain nombre de degrés.

Nous voyons la force vitale produire des effets analogues et encore plus remarquables, en examinant ce qui se passe dans l'œuf de l'oiseau soumis à l'incubation. Si l'on prend un œuf qui n'a point été fécondé, et qu'on fasse l'analyse des substances qu'il contient, on trouve qu'elles sont formées, en majeure partie, de matière albumineuse, d'une faible quantité de matière grasse et de quelques sels minéraux. Si l'on opère sur un œuf fécondé, l'analyse chimique ne nous fait découvrir aucune différence dans la nature des substances qu'il renferme; mais l'observation microscopique nous apprend que, dans ce dernier, il existe une cellule organisée, *la vésicule germinative*, qui suffit à établir entre eux une différence tranchée. En effet, si l'on soumet à l'incubation ces deux sortes d'œufs, qui diffèrent si peu, en apparence,

dans leur constitution, ils vont présenter de singulières différences dans la manière dont ils se comportent sous l'influence de la chaleur. Tandis que le premier éprouve une sorte de décomposition, une véritable putréfaction, à la suite de laquelle les éléments qu'il contient vont se réunir pour former des produits qui, tels que l'hydrogène sulfuré, rendent le développement de la vie impossible, le second verra se former dans son intérieur un être parfaitement organisé, qui, après la durée de l'incubation, sort de la coquille qui le renferme, muni de tous les organes qui lui sont nécessaires pour continuer le genre de vie auquel il est destiné.

Qu'est-il donc advenu dans cette dernière circonstance, pour que la même matière ait pu donner naissance à des résultats aussi différents? C'est que, dans le dernier cas, la vie était présente, et que, dans l'autre, cette force faisait défaut. L'œuf fécondé contenait un germe qui a pu se nourrir et se développer aux dépens de la matière albumineuse dont il est entouré, ce qui lui a permis de se multiplier et de donner ainsi naissance à de nouveaux germes, lesquels, en se réunissant sous l'influence de la force organogénique, ont concouru à former les divers organes qui doivent servir à l'animal pendant le cours de son existence.

Ainsi qu'on le voit, en opérant dans l'intérieur de l'œuf, la force vitale donne naissance à des effets organogéniques et organoplastiques; mais, aussitôt qu'il est sorti de sa coquille, le poulet, complétement organisé, va produire des effets d'une autre nature, tout en continuant à se développer de manière à pouvoir atteindre le but de son existence. On peut donc dire que, dans le premier cas, sa vie a été toute cellulaire, car elle n'a consisté que dans la génération et le mode de disposition des cellules, tandis que, dans le second, elle est toute organique, car elle ne se manifeste que par le jeu des organes qui ont pris naissance dans le premier cas. On doit également observer que la vie est concentrée dans la cellule germinative, qu'elle y existe à l'état latent, et qu'elle peut persister très-longtemps dans cet état ; mais aussitôt que, par l'action excitatrice de la chaleur, elle est sortie de l'engourdissement dans lequel elle se trouvait plongée, le travail d'organisation ne peut être suspendu sans que la force elle-même ne soit détruite. Ainsi, si on soustrait pendant quelques instants des œufs à l'action de la chaleur produite par une poule qui les couve, et qu'on les laisse refroidir au contact de l'air, si on vient à les replacer au bout de quelque temps sous la poule, on ne verra pas sortir de poussins de l'intérieur de ces œufs. Un abaissement de température de quelques degrés a suffi pour porter la perturbation dans le travail d'organisation qui était en train de s'effectuer, et pour anéantir la force vitale qui préside à ce travail. Preuve incontestable qu'un certain degré de chaleur est nécessaire pour que le travail d'organisation puisse s'accomplir, aussi bien pour celui qui s'exécute dans l'œuf que pour celui qui se continue après la naissance.

Au moment où le poulet sort de sa coquille, une nouvelle existence commence pour l'être organisé, chez lequel le travail d'organisation n'est pas achevé; il va falloir fournir aux cellules qui sont chargées de compléter l'édifice, les substances nécessaires à leur nutrition, et, par suite, à leur multiplication, lesquelles, à l'origine, se trouvaient contenues dans l'œuf, et qu'actuellement l'animal devra aller puiser à une autre source; c'est dans ce but qu'il a été pourvu d'organes de préhension, d'organes de locomotion et d'organes digestifs, lesquels doivent lui servir à saisir et à préparer la nourriture qui lui est devenue indispensable. Cette nourriture, semblable à celle qui était contenue dans l'œuf, doit être formée essentiellement d'albumine, nourriture à peu près exclusive des cellules, et de matière féculente, qui est chargée de fournir le combustible servant à la production de la chaleur nécessaire, pour que l'œuvre de l'organisation puisse se continuer.

A partir du moment de sa naissance, l'animal fait preuve d'une volonté et d'une intelligence qui se manifestent jusque dans ses moindres actions, lesquelles ont toutes pour but de contribuer à sa conservation.

Dès sa naissance, le poulet cherche sa nourriture, et fait connaître par ses piaillements répétés qu'il n'est pas encore, par lui-même, capable de subvenir à tous ses besoins. Aussi la mère vient-elle à son aide, et, en grattant la terre, elle met à découvert quelques graines, quelques insectes sur lesquels les poussins se jettent avec avidité. C'est un plaisir de voir avec quelle facilité ces petits êtres découvrent ce qui convient à leur organisation, et avec

quelle adresse et quelle rapidité ils se saisissent de la proie qu'ils ont aperçue à distance.

Plus tard, alors que leur organisation se sera complétée, et que de nouveaux besoins se feront sentir, comme leur intelligence les prévoit et les porte à accomplir des fonctions dont cependant ils ignorent le but. Il est impossible de ne pas reconnaître dans tous ces actes l'influence d'une force intellectuelle qui, après avoir présidé à leur organisation, leur suggère toutes les idées nécessaires à leur conservation, après, toutefois, leur avoir fourni les moyens d'atteindre ce résultat. Cette force est ce qu'on appelle l'âme de l'animal, elle se tient cachée dans chaque cellule qui compose son corps, et, de là, elle commande et porte l'être à effectuer tous les actes nécessaires à sa conservation.

Nous en avons dit assez pour faire voir que la force vitale qui crée et anime les êtres organisés, tout en veillant à leur conservation, n'a aucune ressemblance avec les autres forces de la nature, qu'elle exerce des actions de composition et de décomposition, d'organisation et de désorganisation, sans analogues dans la nature inorganique, et qu'enfin cette force possède une puissance intellectuelle dont on n'aperçoit aucune trace dans la matière inerte.

L'importance d'une température propre, que nous avons reconnue nécessaire à la vie de la plupart des êtres, nous paraît si grande, que nous croyons devoir insister sur les moyens employés par la nature pour se procurer la chaleur nécessaire à l'existence.

La chaleur, cet agent physique qui intervient dans presque tous les phénomènes que présente le monde inorganique, et qui, dans les phénomènes vitaux, joue un rôle si important, qu'on peut dire que c'est à son foyer que s'allume le flambeau de la vie, laquelle s'éteint en même temps que sa flamme disparaît. Aussi croyons-nous qu'il est nécessaire de rechercher les sources auxquelles s'alimente ce foyer intérieur, à l'influence duquel la vie est redevable de toute sa puissance et de toute son énergie.

Nous avons constaté que, pour que le travail d'organisation puisse se compléter, il est nécessaire que l'animal produise une quantité de chaleur capable de porter son corps à une température égale à celle à laquelle il a été soumis pendant la période embryonnaire.

Pour se rendre compte de la production de cette chaleur, il n'est pas nécessaire d'admettre, ainsi qu'on le fait généralement, que l'animal doit brûler une partie des éléments contenus dans son sang ou dans ses tissus. C'est bien la combustion qui est chargée de produire l'élévation de la température exigée, mais le combustible n'est pas contenu dans les organes, c'est un liquide particulier qui se forme dans le sang, et qui est porté par lui dans toutes les parties de l'économie. Ce liquide combustible à la température du corps de l'animal, c'est de l'alcool, qui produit, en brûlant, la chaleur animale. L'alcool est engendré aux dépens du sucre contenu dans le sang, lequel éprouve la fermentation alcoolique provoquée par les globules sanguins qui, dans cette circonstance, remplissent le rôle de ferment. Ces mêmes globules, lorsqu'ils se trouvent en rapport avec l'air atmosphérique par l'intermédiaire des poumons, jouissent de la propriété de condenser l'oxygène de cet air, et de le transporter dans cet état dans toutes les parties de l'économie.

D'après cela, le sang, qui joue un rôle si important dans la nutrition, puisqu'il transporte avec lui les éléments de nutrition des globules sanguins, doit être considéré comme l'agent spécial qui entretient la chaleur, et, par suite, la vie dans l'animal. Aussi, lorsqu'il vient à s'extravaser, ainsi que cela a lieu après une abondante saignée, on voit le corps se refroidir, les fonctions s'arrêter, et la mort arriver promptement, si on ne la prévient en remplaçant par la transfusion le sang qui est sorti des vaisseaux.

Une preuve que ce sont bien les globules du sang qui exercent une action excitatrice sur les différents organes, et qui interviennent pour produire la chaleur nécessaire à leur fonctionnement, c'est que si, dans l'opération de la transfusion dont nous venons de parler, on se borne à introduire dans les vaisseaux du sang privé de ses globules, la vie ne peut être ramenée dans les organes.

Une nouvelle preuve que l'absence du sang dans les vaisseaux produit la mort par le fait de l'abaissement de la température, qui résulte de ce que la combustion ne peut plus avoir lieu, nous est fournie par ce qui arrive à un animal auquel on a fait respirer de l'oxyde de carbone. Ce gaz, introduit dans les poumons dans l'acte de la respiration, pénètre dans le sang, se combine aux globules qu'il contient, et empêche l'hématose de se produire. Il en

résulte que ces globules ne peuvent plus servir à déterminer la combustion de l'alcool, et que, par suite, la température de son corps s'abaisse, ainsi que cela a lieu dans le cas où il est privé complétement de sang, et la mort arrive par suite du refroidissement que le corps éprouve.

L'acide carbonique se comporte, à l'égard des globules du sang, à peu près de la même manière que l'oxyde de carbone, avec cette seule différence que la combinaison qu'il forme est moins stable, et qu'il peut être remplacé par l'oxygène de l'air. Mais tant que ce remplacement ne s'est pas produit, et que le sang reste chargé d'acide carbonique, ce qui le constitue à l'état veineux, ce liquide est empoisonné et mortel pour l'organisme, qui ne trouve pas en lui le corps comburant seul capable de produire la chaleur nécessaire à l'entretien de la vie.

Mais si la plus grande partie de la chaleur animale provient de la source que nous venons d'indiquer, elle n'est pas la seule à laquelle l'existence a recours pour se procurer la température qui lui est nécessaire. La vie et le mouvement des globules engendrent également de la chaleur, ainsi qu'on est porté à l'admettre quand on a observé ce qui se passe dans une cuve en fermentation. Si l'on est en droit de dire, comme nous l'avons souvent répété, que la vie n'est qu'une fermentation continue, il en résulte que le mouvement des globules sanguins doit développer de la chaleur. On sait qu'en effet une cuve, lorsqu'elle est en pleine fermentation, possède toujours une température de plusieurs degrés supérieure à celle du milieu dans lequel elle se trouve placée. Or, les actions chimiques qui s'accomplissent dans l'intérieur de cette cuve, ne sauraient développer de la chaleur, car ce sont des décompositions, des dédoublements qui ont lieu, lesquels doivent plutôt occasionner un refroidissement qu'une élévation de température, et cependant on voit quelquefois cette dernière s'élever de 20 degrés au-dessus du milieu ambiant. On est donc forcé d'admettre que la chaleur qui se manifeste dans cette circonstance est produite par la vie et le mouvement de ces milliers de globules qui sont contenus dans la cuve du vendangeur.

Ces observations nous donnent une explication toute naturelle de certains faits qui se passent dans l'économie animale, que l'on peut considérer comme étant le siége d'un mouvement fermentescif. Dans le cas de certaines fièvres pernicieuses, on voit la température du corps s'élever rapidement, et, sous l'influence de cette chaleur, qu'on ne peut attribuer qu'à une surexcitation des globules sanguins, les battements du cœur s'accélèrent, le pouls bat avec plus de rapidité, et la masse du sang prend une température si élevée que la vie ne saurait résister longtemps à son influence qui devient bientôt mortelle. C'est à détruire la cause de la surexcitation des globules que le médecin doit s'attacher, afin de ramener le corps à la température normale, afin de prévenir ainsi les effets fâcheux qu'entraîne toujours à sa suite une circulation trop rapide du liquide sanguin.

Ce que nous venons de dire au sujet d'une élévation de température du corps sous l'influence de causes que nous avons cherché à déterminer, nous pouvons le répéter, lorsque certaines circonstances tendent à abaisser la température au-dessous du degré auquel les fermentations vitales peuvent s'accomplir, c'est-à-dire que dans l'un et l'autre cas la vie est compromise. Lorsque le corps d'un animal s'est refroidi au-dessous d'un certain degré, les globules du sang s'engourdissent, la fermentation alcoolique s'arrête, la combustion de l'alcool n'a plus lieu, et le refroidissement qui en résulte est tel que les organes cessent de fonctionner, et qu'enfin la mort est la conséquence de cet abaissement de température, que l'on ne peut prévenir qu'en fournissant au corps, et d'une manière artificielle, la chaleur nécessaire pour que l'organisme puisse reprendre sa vitalité.

Quand on songe qu'une élévation ou qu'un abaissement de température de quelques degrés au-dessus ou au-dessous de la température normale suffisent pour produire la mort, on comprend tout l'intérêt que le physiologiste doit apporter dans l'étude des causes qui tendent à faire varier cette température. Connaissant les causes, il lui deviendra plus facile d'en combattre les effets, et de trouver les remèdes capables de rétablir un équilibre que tant de circonstances tendent à troubler. On ne doit pas perdre de vue, au milieu de ces recherches, que, si la chaleur est l'excitant et le soutien de la vie, lorsqu'elle est maintenue entre certaines limites, elle devient, lorsqu'elle les dépasse, un des agents les plus énergiques qui

attaquent la vie, un des poisons les plus puissants auxquels l'organisation la plus forte est incapable de résister.

Chez les animaux hibernants et les animaux à sang froid, leur mode d'organisation ne leur permettant pas de produire une quantité de chaleur suffisante pour résister au refroidissement extérieur, il en résulte que, pendant la saison rigoureuse de l'hiver, leur corps se trouve porté à une température qui a pour effet de ralentir considérablement l'effet de la force vitale. Les globules du sang s'engourdissent comme l'animal lui-même, qui reste plongé dans un état de somnolence, pendant la durée duquel toutes ses fonctions demeurent suspendues. Il ne prend plus de nourriture, et vit uniquement au moyen des réserves accumulées dans son corps; il est privé de sensibilité et de mouvement, et ne recouvre toutes ses facultés que lorsque la chaleur extérieure vient lui fournir un supplément à celle qu'il est incapable de produire par lui-même. Sous ce rapport, ces animaux se rapprochent des plantes qui, incapables de fournir par elles-mêmes la chaleur nécessaire à l'exercice de leurs diverses fonctions, l'empruntent au sol et à l'atmosphère qui les environne. En effet, les plantes, comme les animaux ont besoin, pour parcourir les différentes phases de leur existence, d'une certaine somme de chaleur qui, lorsqu'elle vient à leur faire défaut, les empêche de parvenir à leur entier développement. Tout le monde est à même de constater combien les limites entre lesquelles doivent être comprises ces variations de température sont restreintes, pour que leur existence puisse se maintenir, et personne n'ignore l'excessive sensibilité de certaines plantes à l'égard du froid, et le peu de résistance qu'opposent certaines autres à l'influence d'une température élevée. La plupart des plantes de nos prairies périssent pendant l'été par l'action de la chaleur qu'elles ont peine à supporter, lorsque surtout leurs racines ne sont pas rafraîchies par l'action des pluies ou d'un arrosage fréquemment renouvelé.

Les plantes, qui ne produisent de la chaleur que dans quelques circonstances particulières, telles qu'aux époques de la floraison et de la germination, et qui diffèrent, par conséquent, des animaux chez lesquels la production de chaleur est, sinon uniforme, du moins constante pendant la durée de la vie, ont des rapports et des analogies d'organisation avec ces derniers, qui ont appelé tout récemment l'attention des physiologistes, et sur lesquels nous croyons devoir insister.

Les plantes ont le même mode de génération que les animaux, c'est-à-dire qu'une cellule mère, le germe, engendre par prolifération d'autres cellules qui, sous l'influence de la force organogénique, se disposent de manière à constituer les divers organes. Mais pour nourrir ces cellules et favoriser leur multiplication, il est nécessaire de leur fournir des éléments de nutrition. A la vérité ces aliments se trouvent contenus dans la graine et à proximité de l'embryon qu'ils doivent nourrir pendant les premiers temps de son existence. Ils se composent, en général, de substances albumineuses, de matières grasses et féculentes, ainsi que de quelques sels minéraux. Or, la plante ne trouve dans le sol que des principes minéraux, des sels tels que des carbonates, des sulfates, des phosphates, des silicates, en sorte qu'on est conduit à se demander comment, avec ces matières premières, elle parvient à constituer les principes organiques que nous venons de mentionner, et qui sont indispensables à la nutrition des cellules. On est ainsi conduit à reconnaître que la plante doit avoir à sa disposition une force chimique qui lui permette de séparer les éléments minéraux qui entrent dans la composition des sels, et une force synthétique à l'aide de laquelle elle pourra réunir, sous forme de substances organisées, les éléments dont elle peut actuellement disposer. Les agents spéciaux à l'aide desquels elle parvient à effectuer ces deux opérations si essentiellement distinctes, sont des ferments sécrétés par les cellules.

Ce n'est pas une hypothèse, c'est un fait bien connu, que la *diastase* contenue dans les graines des céréales, possède la propriété de déterminer la combinaison des éléments de l'eau avec ceux de la saccharose, pour transformer ce dernier en glycose. De même, il existe un autre ferment (levûre de bière) qui est capable de dédoubler la glycose et de la séparer en ses deux éléments, acide carbonique et alcool.

Mais les ferments qui agissent ainsi sur les matières organisées peuvent-ils exercer la même action décomposante sur les substances minérales? L'expérience nous a appris que

leur mode d'action est le même, lorsqu'il s'exerce sur ces dernières, c'est-à-dire qu'il peut dissocier les éléments de ces substances, puis les réunir sous une forme plus ou moins complexe. Voici une expérience qui prouve d'une manière évidente l'exactitude du fait que nous venons d'énoncer. Si on dissout dans de l'eau distillée une certaine quantité de sulfate, de phosphate et de carbonate de soude, et qu'après avoir placé chacune de ces dissolutions dans une bouteille séparée, et avoir introduit dans chacune d'elles quelques grains d'orge germé, on vient à les boucher hermétiquement, et qu'on les abandonne à elles-mêmes pendant l'espace de quelques semaines, on trouve qu'au bout de ce temps les sels qu'elles contiennent ont été décomposés. La bouteille qui contenait le sulfate de soude laisse dégager une odeur qui prouve qu'elle contient une grande quantité d'hydrogène sulfuré, ce que confirme, du reste, l'action de cette eau sur l'acétate de plomb qu'elle noircit. Celle qui renfermait en dissolution le phosphate de soude, contient de l'hydrogène phosphoré, ainsi que le prouve son odeur et l'inflammabilité du gaz que l'on parvient à en extraire. Enfin la bouteille dans laquelle on avait placé le carbonate de soude laissait dégager du gaz hydrogène protocarboné, ainsi que nous nous en sommes assuré en faisant son analyse eudiométrique.

Les éléments de ces sels minéraux ont donc été séparés par l'action de la diastase, en même temps que l'eau a été décomposée, et ses éléments se sont unis à ceux des sels pour constituer les gaz qui se sont dégagés au moment où on a ouvert les bouteilles.

Qui ne comprend que des réactions semblables à celles dont nous venons de parler doivent avoir lieu dans l'intérieur des plantes, et ces phénomènes, dans l'interprétation desquels on ne saurait faire intervenir la force de l'affinité, prouve la puissance chimique que possèdent les ferments sécrétés par une cellule organisée, laquelle est ainsi le véritable agent des combinaisons et des décompositions qui s'effectuent dans les substances organisées.

C'est ce qui a fait dire avec tant de raison à M. Cl. Bernard : « Dans l'être vivant, les manifestations chimiques sont réalisées par des éléments physiologiques (cellules), et constituent des procédés vitaux que l'on ne peut reproduire. Nous ne pouvons créer des cellules sécrétoires, parce que l'élément histologique est un produit de l'évolution organique, et qu'il a reçu, en quelque sorte, une éducation antérieure qui lui a appris ce qu'il doit sécréter. C'est une sorte d'œuf chimique, si l'on peut dire ainsi, qui ne peut être engendré d'emblée. La sécrétion n'est que la conséquence du mode de nutrition et d'évolution de l'élément. C'est ainsi que la levûre donne naissance à l'alcool, en même temps que s'accomplissent les phénomènes de nutrition et de développement. »

Si les effets chimiques qui se produisent dans l'économie animale et végétale sont déterminés par une cause différente de celle qui agit dans la chimie minérale, la force qui met les membres en mouvement n'a aucun rapport avec celle qui meut la matière inorganique. L'être organisé crée la force dont il a besoin, la matière organique obéit aveuglément à l'impulsion qu'elle reçoit.

Le rocher, dans sa chute, n'est soumis qu'à la loi de la pesanteur ; l'homme qui fuit pour éviter le danger qui le menace, n'obéit qu'à sa propre impulsion. On ne doit donc pas être étonné de reconnaître que tout dans la machine humaine a été construit dans un but spécial qui est la conservation de l'individu, de même que les lois générales qui régissent la matière ont été établies dans le but de la conservation de l'univers. Ainsi nous reconnaîtrons, en étudiant les lois auxquelles sont soumis les mouvements des êtres organisés, que ces mouvements dépendent de leur organisation, et se rattachent plus ou moins directement à la force vitale qui les anime. Il y a donc une mécanique spéciale à chaque être, comme il y a une mécanique générale, une mécanique céleste qui règle le cours des astres, et qui préside au mouvement des corps à la surface de la terre.

Les effets de mouvement produits dans les animaux et dans les végétaux doivent donc être l'objet d'une attention toute spéciale de la part du physiologiste, d'autant plus que les lois de la mécanique animale n'ont que des rapports fort éloignés avec celles qui régissent le mouvement des machines ordinaires. Ce qui le prouve tout d'abord, c'est que, tandis que l'industrie ne fait généralement usage, pour produire de la force, que des leviers que l'on désigne sous le nom de leviers du premier et du second genre, la machine animale ne met à contribution que des leviers du troisième genre, lesquels sont défavorables à la force dont

on dispose, et dont ils ne peuvent augmenter l'intensité. On est en droit de rechercher la cause pour laquelle la nature n'a pas mis à profit les moyens d'accroître la puissance dont chaque être est doué, et qu'elle semble, au contraire, chercher à atténuer, en la faisant agir sur des leviers qui en diminuent les effets. C'est que la nature a un tout autre but que l'industrie, elle veut obtenir de la vitesse et de la précision dans les mouvements, et ne veut pas que l'animal puisse créer une plus grande quantité de force que celle qui lui a été départie. Or, c'est une loi qui résulte de l'observation, ce que l'on gagne en force on le perd en vitesse, et comme chaque être ne doit être susceptible de prendre qu'une vitesse déterminée, il a fallu mettre les organes en rapport avec sa constitution et le but pour lequel il a été créé. Ainsi, le lièvre ne doit pouvoir imprimer à ses membres qu'une vitesse moindre que celle que peut prendre le chien qui le poursuit; car, sans cela, ce dernier ne parviendrait jamais à l'atteindre, et, par suite, il ne pourrait satisfaire aux conditions de son existence, qui exigent que ce carnassier se nourrisse de la chair des rongeurs.

Une preuve que le mouvement ne produit pas les mêmes effets sur les êtres organisés que sur les corps bruts, c'est que chez les uns il développe de la chaleur, et que, chez les autres, il ne fait pas varier leur température. Ainsi, un boulet de canon, arrivé au terme de sa course, n'est pas plus chaud qu'à l'instant où il sort de la pièce qui l'a projeté. A la vérité, une balle de plomb lancée avec une grande vitesse, et qui s'aplatit contre un obstacle qu'elle rencontre, présente une grande élévation de température, laquelle provient du frottement qu'ont éprouvé les molécules du corps en glissant les unes sur les autres pour prendre une position différente de celle qu'elles occupaient à l'origine; mais la balle n'a pas varié dans sa température tant qu'elle n'a pas rencontré d'obstacle à son mouvement. Une preuve qu'il en est bien ainsi, c'est que, si l'on introduit un thermomètre très-sensible dans l'intérieur de la lentille située à l'extrémité d'un pendule, et qu'on mette ce dernier en mouvement, le thermomètre n'indiquera aucune variation pendant toute la durée des oscillations du pendule.

Chez les êtres organisés, les choses ne se passent pas de la même manière; le mouvement engendre de la chaleur, et d'autant plus que la vitesse qu'il leur communique est plus grande, et que les efforts qu'ils font pour la produire est plus considérable. Cette élévation de température est, en général, accompagnée d'un sentiment de lassitude, qui force l'animal à suspendre sa course ou son travail, jusqu'à ce que son corps ait recouvré sa température normale. En effet, l'élévation de la température a pour effet de diminuer l'énergie de la force vitale, et même de compromettre l'existence, lorsqu'elle dépasse un certain degré. Le mouvement n'est pas la seule cause qui développe la chaleur dans les animaux, certaines affections, la fièvre, par exemple, sont capables de porter le corps à une température assez élevée pour donner la mort, dans le cas où l'on ne trouve pas de remède efficace pour neutraliser les effets de cette chaleur.

Rechercher les causes du développement de la chaleur chez les êtres organisés, connaître le but pour lequel ils ont besoin d'un degré de chaleur bien déterminé, chercher les moyens de combattre les effets d'un trop grand échauffement ou d'un refroidissement trop rapide, voilà des questions qui s'imposent aux physiologistes, et qu'il doit chercher à résoudre s'il veut contribuer aux progrès de la science.

L'examen de la force intellectuelle ou de l'âme est encore du ressort du physiologiste, de la part duquel elle exige la plus sérieuse attention. Au premier abord, on a quelque peine à concevoir qu'une force puisse agir d'une manière intelligente, si l'on n'admet pas préalablement qu'elle ne fait qu'obéir aux ordres d'une intelligence supérieure qui a créé tous les êtres, et qui a assuré les moyens de leur conservation.

A ne considérer que les forces naturelles, on voit qu'elles obéissent à des lois qui leur ont été imposées à l'origine des choses, et qui les forcent à agir toujours dans une direction déterminée. Ainsi, la pesanteur fait toujours tomber les corps suivant la verticale, quelle que soit la nature de la substance sur laquelle s'exerce son action; mais c'est le propre d'une philosophie élevée de considérer les forces qui animent l'être organisé comme étant issues d'une force première, source de tout mouvement, cause de toute activité.

D'ailleurs, on est bien forcé de se rendre à l'évidence et de reconnaître que les forces qui

concourent à la construction de l'édifice organique et à sa conservation, ne sont pas des forces aveugles et qui agissent au hasard. Ainsi, la force organique contenue dans le germe agit d'une manière intelligente, puisqu'elle sait modifier son action suivant qu'elle doit donner naissance à un mammifère ou à un insecte, et dans l'un et l'autre cas, elle travaille d'après un plan déterminé à l'avance, et elle ne produit que les organes nécessaires à l'animal pour satisfaire à des besoins qui ont été également prévus. La force organogénique que l'on observe dans la plante est dans le même cas. Quand les matériaux mis à sa disposition sont abondants, elle fonctionne avec rapidité, élabore et transforme de grandes quantités de matière inorganique, qui lui servent à donner à l'être qu'elle est en train de façonner des dimensions bien plus considérables que celles auxquelles il serait parvenu si la matière première, fournie par le sol, eût été moins abondante. Mais, dans l'un et l'autre cas, c'est le même travail qu'elle exécute, les mêmes formes qu'elle réalise, les mêmes dispositions qu'elle adopte, il n'y a que les proportions qui sont changées. L'une des plantes peut être considérée comme une de ces réductions que l'on obtient au moyen du daguerréotype; c'est la même image qui est reproduite, mais dont les proportions sont changées. Quant à la plante, c'est toujours le même travail qu'elle accomplit, seulement elle sait se conformer aux conditions dans lesquelles elle se trouve placée; et, tout en suivant le plan qui lui a été tracé, elle sait proportionner les organes à la quantité de matière qui se trouve à sa disposition, et les réductions qui s'opèrent dans chaque organe sont toujours en rapport avec les dimensions que peut atteindre la plante.

Encore bien que les matières premières qui doivent servir à l'élaboration des types et à la confection des organes soient à peu près les mêmes pour les diverses espèces de plantes, chacune d'elles sait faire un choix et n'employer que celles qui sont rigoureusement nécessaires pour constituer les organes qu'elle est appelée à créer. Partout se révèle une intelligence dans la force organogénique, car elle ne dévie pas un seul instant du but qu'elle doit atteindre ni de la direction qui lui a été assignée. Cette force, qui réside dans chaque cellule, manifeste une intelligence supérieure qu'il est impossible de méconnaître.

Il en est de même de la force motrice qui, chez les animaux, paraît être soumise à l'influence d'une intelligence supérieure, qui la fait toujours agir dans l'intérêt de la conservation de l'individu. Ainsi, lorsqu'une roche placée sur un plan incliné glisse en obéissant à la loi de la pesanteur qui la sollicite, et suit invinciblement la route que cette force lui a tracée, de même l'homme qui s'aperçoit de sa chute cherche à l'éviter par un mouvement instinctif, qui lui est inspiré par la même intelligence supérieure, qui a voulu que la pierre obéisse à la loi de la pesanteur, et que l'homme se soumette à l'instinct de conservation que Dieu a placé en lui.

Nous découvrons donc, dans toutes les circonstances, l'influence d'une force intelligente, de ce qu'on nomme l'âme, qui manifeste sa présence dans les végétaux les plus simples aussi bien que dans les animaux les plus complets. Mais c'est surtout dans les instincts dont sont doués ces derniers qu'elle révèle sa toute-puissance. A peine l'oiseau est-il sorti de l'œuf qui le contient, à peine l'insecte a-t-il achevé sa dernière métamorphose, que se révèlent en eux des instincts qui les portent à exécuter des travaux qui excitent à juste titre notre admiration. Ces travaux, qui n'ont exigé aucun apprentissage de leur part, ne prouvent-ils pas qu'il existe en eux une force intelligente qui les dirige, et que cette intelligence qu'ils portent en eux-mêmes réside dans l'utricule dont l'évolution a servi à les former; car ces instincts, qui sont toujours les mêmes pour une même espèce, peuvent servir à la caractériser.

L'homme apporte aussi en naissant ses instincts, qui font en quelque sorte partie de son être; mais, en même temps que ses organes se développent et se perfectionnent, il acquiert de nouvelles connaissances, ainsi que de nouvelles facultés. Il pense, il réfléchit, il compare ses sensations actuelles à ses sensations antérieures, et devient alors capable de formuler des jugements qui le conduisent à manifester la puissance de sa raison.

Toutes ces facultés si diverses qui distinguent la pensée de l'homme, ne peuvent-elles pas être considérées comme émanant d'un instinct très-développé, nécessaire à sa conservation et au perfectionnement de son espèce, lequel est également contenu dans le germe, et qui

n'attend que le développement des organes pour pouvoir se manifester dans toute son étendue ?

Cette manière de voir a été adoptée de tous les temps. Saint Thomas disait, en effet, au moyen âge : « L'âme est tellement la réalité du corps animé, que c'est par elle qu'il est corps organisé et faculté vivante. » Lucrèce avait dit avant lui : « J'affirme d'abord que l'âme ou l'intelligence, comme nous l'appelons souvent, est le siége du jugement et le guide de la vie, et ne forme pas moins une portion de l'homme que le pied, la main ou les yeux, lesquels sont les parties de tout être vivant. »

D'après cela, nous nous croyons en droit de considérer la force vitale comme la résultante de plusieurs forces, dont l'âme ou la force intellectuelle domine toutes les autres, leur commande et les oblige à agir dans une direction prévue et déterminée à l'avance. Toutes ces forces sont solidaires les unes des autres, et constituent par leur ensemble une force unique qui est *la force vitale,* laquelle est soumise, dans ses manifestations, à des lois préexistantes contenues dans le germe de l'être organisé. C'est en raison même de cette solidarité que l'intelligence s'éteint en même temps que la sensibilité disparaît et que le mouvement s'évanouit, lorsque certains organes nécessaires aux fonctions vitales viennent à être détruits. Encore bien que la machine humaine ne puisse être comparée à un mécanisme sorti de nos mains, nous pouvons cependant dire que, lorsque la force intellectuelle qui constitue le grand ressort de notre existence vient à se briser, toutes les fonctions qui s'accomplissent sous son influence éprouvent une telle perturbation que la mort est presque toujours la conséquence de cette rupture d'équilibre.

D'après cela, nous croyons que le but que doit se proposer le physiologiste est de chercher à acquérir la connaissance des effets produits par les forces dont l'ensemble constitue la force vitale, laquelle peut être affaiblie et diminuée dans sa durée par certaines influences qu'il peut essayer de neutraliser. Il constatera ainsi que l'être organisé constitue un monde nouveau qui diffère complétement du monde ancien, c'est-à-dire du monde inorganique, et que ce qui établit la différence entre le cosmos et le microcosmos, c'est l'existence d'une force spéciale, créatrice et motrice, qui a été placée dans chaque être organisé dans l'intérêt de sa propre conservation et de celle de son espèce.

En pénétrant dans ce monde encore peu connu, on doit s'attendre à rencontrer des difficultés de toute espèce. que nous n'avons pas eu la prétention de faire disparaître; nous n'avons voulu que signaler la route qui, suivant nous, doit conduire à d'importantes découvertes.

Les idées qui nous ont dirigé peuvent se résumer ainsi : l'être organisé résulte du développement d'une cellule qui contient en elle-même le principe de son évolution, c'est-à-dire la faculté de se multiplier et de réunir, sous une forme déterminée, les produits de cette multiplication. Cette fonction génératrice de la vie embryonnaire, et qui se continue pendant toute la durée de l'existence, reçoit une interprétation toute naturelle, à la suite des découvertes de MM. Purjinke et Balbiani. Le premier, en faisant voir qu'il existe dans toute cellule un noyau ou *vésicule germinative,* l'autre en établissant qu'il y a, à côté de cette dernière, un autre noyau ou *vésicule germinative proprement dite,* ont facilité l'interprétation du mode de génération des cellules. Ce serait de l'action réciproque de ces deux noyaux ou vésicules, que résulterait la fécondation de la cellule, et, par suite, sa puissance de reproduction. C'est, en effet, ce que l'analogie nous porte à penser, d'après ce que M. Balbiani a observé dans les *paramecies,* infusoires que l'on peut comparer à des organismes simples, et qui ne représentent, en quelque sorte, qu'une seule cellule. Cet habile observateur a vu que, chez ces êtres, il existe un véritable mode de reproduction sexuelle. Un des deux noyaux contenus dans l'intérieur de l'infusoire se transforme en ovaire et l'autre en testicule. De là résulte un mode de reproduction produit par un hermaphrodisme élémentaire, primordial, qui réside aussi bien dans la cellule que dans l'infusoire,

Une fois qu'on est parvenu à interpréter le mode de génération des cellules, il devient facile de se rendre compte du mode de production des tissus, et, par suite, des organes. En effet, les cellules jouissent de la propriété de se réunir sous la forme de membranes et de tissus, ainsi que nous l'ont prouvé les faits que nous avons eu l'occasion de citer, et dans

lesquels nous avons vu les globules de ferment s'unir entre eux pour former des membranes qui, sous cette forme acquièrent des propriétés nouvelles. De même, dans l'être organisé, les cellules se réunissent sous l'influence de la force organogénique, et constituent ainsi les organes qui lui servent à accomplir de nouvelles fonctions, celles qui dépendent de la vie organique ou individuelle. En effet, ces organes donnent naissance à des sécrétions qui contiennent les ferments nécessaires à la production des diverses réactions chimiques qui s'accomplissent dans l'intérieur de l'être organisé, ainsi qu'à de nouvelles cellules dont quelques-unes possèdent des propriétés toutes spéciales, telle, en particulier, celle qui est chargée de reproduire l'individu tout entier.

Dans notre système, qui est, du reste, celui de Schleiden et de Schwann, tous les éléments histologiques végétaux et animaux dérivent d'une même forme organique primitive, qui est la cellule. Tout est contenu virtuellement dans la cellule ; la forme, la sensibilité, l'instinct, l'intelligence de l'être, dépendent de cet élément, qui n'a besoin que de se nourrir et de se multiplier pour constituer la plante ou l'animal. La nutrition de l'individu consiste donc dans la faculté que possède chaque cellule de puiser dans le milieu intérieur les aliments qui lui conviennent, et dont le principal est constitué par de la matière albumineuse.

Quant aux autres fonctions qu'accomplit l'animal, elles ne sont que la conséquence de la nutrition ; car, pour lui, vivre c'est se nourrir. Aussi constate-t-on que c'est le sujet incessant de ses préoccupations.

Tout être organisé provenant d'un germe qui a été placé par le Créateur dans des individus chargés de le reproduire avec les mêmes formes, les mêmes aptitudes, les mêmes instincts que possède celui dont la série tire son origine, il en résulte qu'il n'y a point de génération spontanée, et que la matière ne peut s'organiser d'elle-même. La cellule seule réunit les conditions nécessaires à la réalisation d'une idée créatrice qui se transmet ensuite par hérédité ou par tradition organique. Il en résulte encore que l'espèce est invariable, parce qu'elle est produite par une force invariable elle-même dans son action, et dont nous ne pouvons changer la direction sans la détruire. Il en résulte encore que, lorsqu'une espèce vient à disparaître, les espèces voisines, quelque ressemblance qu'elles aient avec celle qui s'est éteinte, ne peuvent parvenir à la reproduire.

En un mot, la force vitale, une dans l'espèce, est variable d'une espèce à l'autre, et se manifeste par des effets qui prouvent que, dans les êtres vivants, la nature s'est conformée à la devise : *Variété dans l'unité.*

SUR LES SPECTRES DE FLUORESCENCE ET D'ABSORPTION

DES

SELS D'URANIUM.

NOTE PRÉLIMINAIRE DE RECHERCHES

Par le docteur Henry Morton (1),
Président de l'Institut technologique de Stevens, à Hoboken (New-Jersey) ;

Et par le docteur Carrington Bolton,
Professeur de chimie au Collége de Colombie, à New-York.

(Suite et fin. — Voir *Moniteur scientifique*, année 1873, livr. de novembre, et année 1874, livr. de janvier.)

OXYFLUORURES URANIQUES.

Les relations chimiques des sels de cette classe ont été l'objet de recherches spéciales par un de nous, et l'on en trouvera une discussion complète dans le *Bulletin de la Société chimique*, 1866, II, p. 450 ; mais il nous suffira d'en donner une courte notice.

(1) Voir, pour les précédents mémoires de M. H. Morton, le *Moniteur scientifique* d'avril 1873, p. 353.

L'oxyfluorure uranique simple s'obtient en dissolvant le sesquioxyde d'uranium dans l'acide fluorhydrique. Si l'on traite l'oxyde trois quarts par le même acide, on obtient, en outre, de l'acide uraneux qui se dépose sous la forme d'une poudre verte, et qui peut être séparé par filtration.

L'oxyfluorure potassio-uranique $2(U^2O^2Fl) + 3KFl$ se prépare de la meilleure manière en ajoutant du florure potassique à une solution de nitrate uranique, dissolvant ensuite le précipité jaune citron dans de l'eau chaude et faisant cristalliser.

L'oxyfluorure sodio-uranique, $2(U^2O^2Fl) + NaFl + 2HO$, qui est très-soluble dans l'eau, peut se préparer sans difficultés en faisant évaporer dans un dessiccateur un mélange de nitrate uranique et de fluorure sodique. Il est très-analogue au précédent. On en peut dire autant du sel de baryum, qui forme un précipité cristallin, et du sel d'ammonium, qui s'obtient en masse déliquescente.

Les sels suivants ont subi l'examen spectroscopique :

$(U^2O^2)Fl.$
$2(U^2O^2)Fl + AzH^4Fl + xHO.$
$4(U^2O^2)Fl + 3BaFl + 4HO.$
$2(U^2O^2)Fl + 3KFl.$
$2(U^2O^2)Fl + NaFl + 4HO.$
$2(U^2O^2)Fl + NaFl + 8HO.$

Tous ces sels possèdent une fluorescence plus ou moins brillante. Parmi les sels doubles, il en est deux particulièrement dont les spectres ont une frappante similitude, dans la complexité de leur structure, avec ceux des oxychlorures doubles.

OXYFLUORURE URANIQUE.

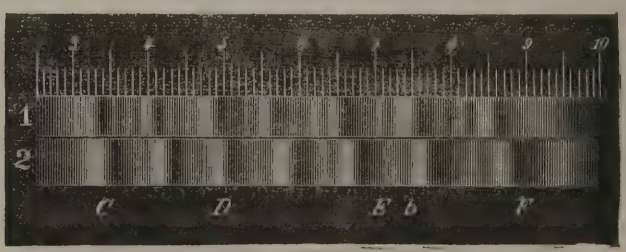
$(U^2O^2)Fl.$

Le spectre de l'oxyfluorure uranique se rapproche beaucoup, dans le caractère général de ses bandes, de ceux que donnent l'acétate, le sulfate normal, etc., c'est-à-dire de ce qu'on peut appeler le type normal.

On peut toutefois y remarquer, dans les bandes individuelles, de légers indices d'inflexions de lumière, ou de reliefs lumineux, qu'on trouve fortement développés dans les sels doubles. Mais ces indices sont trop délicats pour être représentés dans les dessins, et il faut réellement les chercher pour les découvrir.

Ce spectre de fluorescence est celui que représente 2 dans la figure 11.

Fig. 11.



Oxyfluorures.

Le spectre d'absorption du même sel est également bien marqué (2, fig. 12).

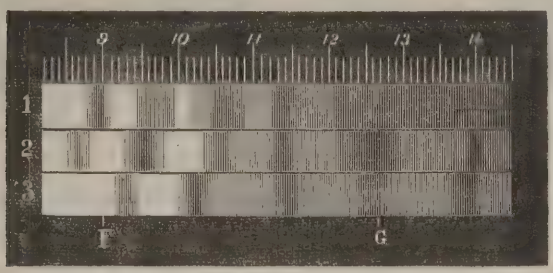
Lorsque l'oxyfluorure uranique est dissous dans l'eau et acidulé d'acide fluorhydrique, son spectre d'absorption se distingue par une absorption générale plus forte et des bandes relativement faibles (3, fig. 12).

Si la solution aqueuse n'est pas acidulée, le spectre reste le même, sauf une petite surélévation de toutes les bandes, comme l'indique le tableau suivant :

Bandes d'absorption de l'oxyfluorure uranique en solution.

Bandes	1re	2e	3e	4e	5e	6e
	—	—	—	—	—	—
Avec l'acide.	93	103	114	124	136.8	...
Sans l'acide.	95.2	105	115.4	125	137.6	150

Fig. 12.



Spectre d'absorption des oxyfluorures.

LES OXYFLUORURES DOUBLES.

Dans ce groupe de sels doubles, celui de potassium efface les autres par la splendeur de sa fluorescence. Pour cette raison, nous le décrirons spécialement, et il nous servira comme termes de comparaison pour les autres.

L'oxyfluorure potassio-uranique donne, par sa forte fluorescence, un spectre dont les bandes ont le caractère composite, chacune des plus fortes ou des plus brillantes offrant trois nappes facilement reconnaissables, mais qui sont loin d'être aussi marquées que celles des oxychlorures doubles. On s'en formera une idée par l'inspection de 1, figure 11.

Les autres sels doubles du groupe donnent des spectres semblables au précédent par la localisation des bandes, sauf les très-légères différences de positions ci-dessous indiquées. Le sel de baryum montre dans ses bandes la même structure que celui de potassium, mais les autres ont des bandes simples.

Spectres fluorescents des oxyfluorures doubles.

Bandes	1re	2e	3e	4e	5e	6e	7e	8e
	—	—	—	—	—	—	—	—
Potassio..	32.4	39.2	46.8	54.7	63.7	72.9	83.4	89.8
Baryo....	32	38.4	46.4	54.2	63.3	72.9	82.7	91.3
Ammonio-	32	38.4	46.4	54.2	62.8	72	81.4	89.2
Sodio-....	30.4	38.8	47.6	57.2	66.1	76	86.4	....

Le spectre d'absorption du potassio-oxyfluorure est le n° 1 de la figure 12.

FLUORURES URANEUX.

Les sels de cette classe, dont nous avons observé les spectres, sont ceux que l'un de nous avait étudiés le premier et décrits complétement, savoir :

Le fluorure uraneux..... UFl.
Le fluorure potassio-uraneux. 2(UFl) + KFl.
Le fluorure sodio-uraneux... 2(UFl) + NaFl ?

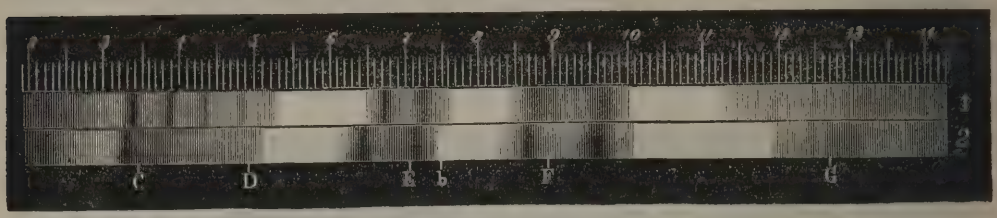
Aucun d'eux ne montre la moindre fluorescence, mais leurs spectres d'absorption sont très-dignes de remarque.

Celui du florure uraneux est représenté par 2 de la figure 13, et celui potassio-sel l'est par 1 de la même figure.

On voit que les bandes de 2 sont larges et non divisées, tandis que celles de 1 ont des subdivisions très-prononcées et très-nettes. Les deux spectres s'obtiennent en plaçant entre des

plaques de verre les substances réduites en poudre, avec ou sans l'addition d'un peu d'eau (1).

FIG. 13.



Fluorures uraneux.

FORMIATE URANIQUE.

Le formiate uranique est dépourvu de fluorescence, et son spectre d'absorption ne présente que de faibles bandes, localisées comme suit :

88.5 98.6 106.6 118.1 129.2 138

NITRATE URANIQUE.

$U^2 O^3 Az O^5 + 6 H O.$

Le nitrate uranique donne un très-beau spectre de fluorescence, du même caractère général que l'acétate uranique, le sulfate uranique, le phosphate, etc., et, dans le fait, c'est le spectre uranique normal. Ses bandes d'absorption sont bien définies et disposées régulièrement.

Ces deux spectres sont convenablement représentés par le n° 1 de la planche Ire, si ce n'est que la bande d'absorption située tout près de F n'est pas aussi forte que l'indique la gravure, et qu'elle est, au contraire, très-faible.

Les mêmes spectres ont été discutés à fond par Hagembach (*Poggendorff's Annalen*, 1872, vol. CXLVI), et le premier l'a été par M. Becquerel (*Annales de chimie et de physique*, 1872, vol. XXVIII).

Nous avons déjà mentionné les déplacements que subissent les bandes d'absorption quand on change de dissolvant. La solution neutre dans l'eau n'a qu'une fluorescence peu sensible.

OXALATES.

Dans cette classe, nous avons examiné l'oxalate uranique, et ensuite les oxalates ammonio-, potassio- et sodio-uraniques.

L'OXALATE URANIQUE.

$2 U^2 O^3, C^4 O^6 + 6 H O.$

C'est un des sels observés par Stokes. Son spectre fluorescent est brillant et bien défini. Ses bandes sont étroites et l'on y reconnaît encore le caractère normal des sels uraniques.

Les centres de ces bandes ont les positions suivantes :

Bandes	1re	2e	3e	4e	5e	6e	7e
	..	40	48.8	57.5	67	77	89.3

L'oxalate donne également un spectre d'absorption, parfaitement régulier dans l'étendue

(1) Une partie de ce travail a été publiée après le départ du docteur Bolton pour l'Europe, et, dans l'impossibilité de le consulter en ce moment, je crois pouvoir, sous ma propre responsabilité, mentionner un fait qui trouve ici naturellement sa place.

Le fluorure sodio-uraneux, préparé par le docteur Bolton, donne le même spectre que le fluorure uraneux. Dans son mémoire original, le docteur Bolton estime qu'il y a ici un cas douteux, et il constate que, parmi les réactions du produit, il en est qui s'accordent exactement avec celles du florure uraneux. Par ces raisons, j'incline à penser que ce produit, qu'on a nommé jusqu'à présent le fluorure sodio-uraneux, n'est réellement qu'un mélange.

et l'intensité lumineuse de ses bandes, dont les positions sont les suivantes pour l'état solide et l'état de solution froide ou chaude.

Bandes	1re	2e	3e	4e	5e	6e
État solide.....	98	108	118.8	130	139.6	152
Solution froide..	97.5	107.8	118.4	127.4	137.2	150.6
Solution chaude.	97	107.4	117.3	125.5	136	148.2

OXALATE AMMONIO-URANIQUE.

$U^2O^3AzH^4O, C^4O^6 + 4HO.$

Cet oxalate double, de même que les suivants, se prépare en dissolvant l'oxalate uranique dans une solution d'oxalate d'ammonium; il cristallise en fuseaux, ou prismes trimétriques bien formés.

Il accuse une forte fluorescence, dont les bandes sont placées plus bas que celles qui leur correspondent dans le spectre de l'oxalate simple. Voici leurs positions :

Bandes	1re	2e	3e	4e	5e	6e	7e
	....	38.8	46.8	55.5	64.8	75.2	87.6

Les bandes d'absorption du même sel sont aussi plus basses que dans le spectre d'oxalate uranique, et il en est de même pour les sels doubles de potasse et de soude; leur localisation est indiquée par le tableau suivant :

Bandes	1re	2e	3e	4e	5e	6e
Ammonio-oxalate.	96.4	106.6	117.6	124..	136..	148
Potassio-.....	97.5	106.6	115.8	125.5	135.4	148
Sodio-.....	94.9	104.6	116.5	.....	.....	...

OXALATES POTASSIO- ET SODIO-URANIQUES.

$U^2O^3KO, C^4O^6 + 3HO$ et $U^2O^3NaO, C^4O^6 + 3HO.$

Ces sels cristallisent en formes bien marquées, mais ils n'ont qu'une faible fluorescence. On peut seulement en reconnaître trois bandes, qui semblent correspondre à celles de l'oxalate d'ammoniaque.

Ils paraissent comporter plusieurs degrés d'hydratation, et, sous ce rapport, ils sont en cours d'expériences.

En solution, ils donnent les mêmes bandes d'absorption que l'oxalate uranique.

PHOSPHATE URANIQUE.

Les sels de cette classe, que nous avons examinés, sont les suivants :

Phosphate mono-uranique.....	$U^2O^3, 2HO.PO^5 + 3HO.$
— di-uranique.....	$2(U^2O^3)HO.PO^5 + 3HO.$
— — hexahydraté.	$2(U^2O^3)HO.PO^5 + 6HO.$
— — octohydraté..	$2(U^2O^3)HO.PO^5 + 8HO.$
Pyrophosphate uranique.....	$2(U^2O^3)PO^5.$
Phosphate calcio-uranique.....	$CaO, 2(U^2O^3)PO^5 + 8HO.$
— cupro-uranique.....	$CuO, 2(U^2O^3)PO^5 + 8HO.$
Uranite de chaux.....	
— de cuivre.....	

Les phosphates, comme les arséniates, montrent une remarquable fixité spectrale, car, si l'on excepte le premier, tous ceux que nous venons de nommer ont le même spectre de fluorescence.

Quant à leur action absorptive, on y trouve peu de variation.

PHOSPHATE MONO-URANIQUE.

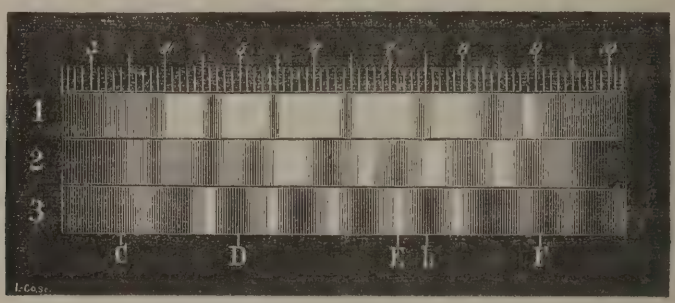
$U^2O^5.2HO.PO^5 + 3HO.$

Nous avons obtenu ce sel en dissolvant l'hydrate uranique dans l'acide phosphorique glacial. La solution fut évaporée dans le dessiccateur jusqu'à ce qu'elle acquît une consistance gélatineuse. Abandonnée à elle-même dans cet état, elle peut y rester des semaines sans cristalliser; mais nous en prîmes un spécimen dans un petit flacon pour l'examiner, et ce que nous avions pris commença aussitôt à cristalliser en formant une masse presque solide. Le même effet se produisit dans la quantité restante, sur les points où l'état moléculaire avait été troublé, et, au bout de quelques jours, la cristallisation avait gagné toute la masse.

La matière ainsi cristallisée était opaque, d'une riche couleur verte, et douée d'une brillante fluorescence. Son spectre (1, fig. 14) se composait de larges bandes qui ne laissaient obscurs que des espaces très-étroits.

En opérant sur la matière à l'état gélatineux, ou même sur la solution diluée, nous obtenions aussi un spectre de fluorescence moins brillant, dont les bandes étaient déplacées vers le bas et avaient un aspect de surfaces plus arrondies (2, fig. 14).

Fig. 14.



Spectre de fluorescence des phosphates.

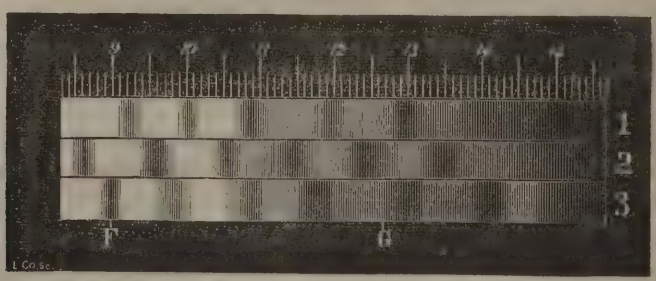
Les spectres d'absorption dans ces deux cas sont aussi bien définis et très-remarquables; ils sont représentés dans la figure 15, 1 étant le spectre du sel solide et 2 celui de la solution.

Les phosphates doubles et les di-uraniques ci-dessus nommés donnent un même spectre fluorescent, sauf des variations de l'intensité lumineuse; c'est le spectre 3 de la figure 14.

Le premier spectre que nous examinâmes fut un phosphate di-uranique préparé par le procédé ordinaire, et nous obtînmes un spectre double, ou deux séries de bandes représentées par 8, planche Ire. La première de ces séries est le spectre général du phosphate di-uranique, et le second, qui disparaît par la dessiccation du sel, appartient sans doute à quelque hydrate que nous ne sommes pas encore parvenus à identifier.

Les spectres d'absorption des sels présentent une grande variété de formes. Celui des hydrates mélangés que nous venons de mentionner est représenté par 8, planche Ire; celui du calcio-sel l'est par 9, planche Ire, et celui du phosphate di-uranique par 3, figure 15. Nous en avons obtenu d'autres, mais pour des spécimens dont l'hydratation n'était pas encore déterminée.

Fig. 15.



Spectre d'absorption des phosphates.

Il semble que les spectres d'absorption pourront fournir un moyen de distinguer les sels de cette catégorie dans les cas où les spectres de fluorescence sont identiques.

SULFATES D'URANIUM.

La règle générale suivant laquelle la base de la formule U^2O^3 exige 3 équivalents d'un acide monobasique pour former des sels neutres est évidemment violée par l'élément uranium, et ce fut cette particularité dans la constitution des sels d'uranium qui suggéra à M. Péligot la théorie dite uranyle. Ainsi, le sulfate uranique neutre a, suivant M. Péligot, la composition $(U^2O^2)OSO^3 + 3HO$, au lieu de $U^2O^3SO^3 + 3HO$.

Ce sel s'obtient facilement en faisant agir sur le nitrate uranique l'acide sulfurique concentré, ou en traitant l'oxyde uranique par l'acide sulfurique fort, et chassant l'excès d'acide, dans un cas comme dans l'autre, par une élévation de la température à 300 degrés environ. La masse est ensuite dissoute dans l'eau, et la solution est évaporée jusqu'à consistance sirupeuse ; après un repos de quelque temps, il se forme de petits cristaux de couleur jaune citron, qu'on sépare sans difficultés de la liqueur-mère. Ainsi obtenu, le sel contient, suivant les meilleures autorités, 3 équivalents d'eau ; un courant d'air sec à 100 degrés emporte 2 de ces équivalents d'eau, et l'on chasse le troisième en chauffant à 300 degrés. Dans cet état anhydre, la grande affinité du sulfate pour l'eau est facile à reconnaître, chaque goutte d'eau qui tombe sur le sel fait entendre un sifflement qui annonce la conversion du liquide en vapeur.

En dissolvant le sel neutre dans de l'acide sulfurique fort et faisant cristalliser par évaporation spontanée, on obtient un sel acide $U^2O^3SO^3 + HOSO^3$. Ce di-sulfate uranique forme de petites aiguilles groupées en concrétions verruqueuses, et il est beaucoup plus vert que le sulfate neutre.

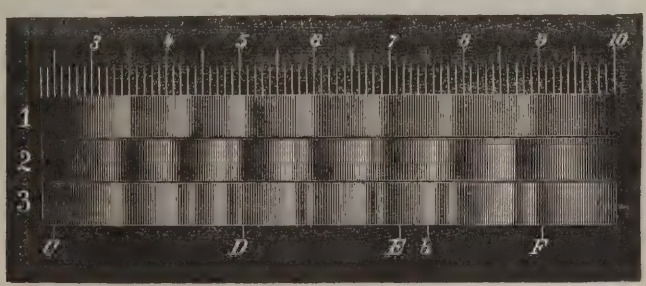
Ainsi qu'on le verra plus loin, le spectre de ce sel est tout à fait différent de celui du sel neutre.

Un tri-sulfate est décrit par Berzélius, mais son existence est contestée par Péligot. Sa formule, suivant la théorie uranyle, serait $(U^2O^2)O^3SO^3$, ce qui est extrêmement improbable. Jusqu'au moment où nous écrivons, nous n'avons pu obtenir, malgré tous nos efforts, un di-sulfate ayant un spectre défini.

Ordway (1) obtint un sulfate tri-basique $3U^2O^3, SO^3$ en traitant une solution du sel normal par le carbonate de baryum ; ce composé n'a pas encore été examiné au spectroscope, non plus que les minéraux johannite, zippérite, uranochalcite, medjidite, voglianite et uraconite, qui sont des variétés de sulfate uranique hydraté.

L'étude optique des sulfates uraniques nous présenta d'abord de grandes difficultés provenant de ce fait, qu'après avoir étudié plusieurs spécimens qui donnaient un même spectre, notamment celui de 1, figure 16, en opérant sur d'autres spécimens que nous supposions préparés exactement dans les mêmes conditions que les premiers, nous obtenions des spectres dont la comparaison avec le précédent semblait indiquer l'existence d'un mélange (voir 3, fig. 16).

Fig. 16.



Après avoir vainement cherché la cause de ces anomalies dans la présence de quelque ma-

(1) *American Journal of sciences* [2], XXVI, 208, 1858.

tière étrangère qui aurait altéré la pureté du sel, nous fûmes amenés à reconnaître positivement que les spectres mélangés résultaient de l'existence du sel dans deux états d'hydratation, dépendant de légères variations dans le mode de cristallisation et l'exposition subséquente.

Ce n'est que par une longue suite d'expériences que nous sommes arrivés à cette conclusion et que nous avons pu dégager les principales circonstances qui influent sur les résultats. Si la question n'est pas encore élucidée sur tous les points, voici du moins ce que nous avons obtenu :

Lorsque le sulfate uranique cristallise par simple évaporation dans l'air, ou, dans certains cas, par refroidissement d'une solution chaude, il prend 3 atomes d'eau et donne le spectre 1, figure 16, qui peut être regardé comme le spectre normal. La présence d'un excès modéré d'acide, sans affecter sensiblement le spectre, a une influence décidée sur la conduite ultérieure du sel.

Si le sel est exposé à l'air jusqu'à ce que l'humidité adhérente ait disparu, et si ensuite il est séché lentement à une température un peu plus élevée que celle de l'air et finalement à 100 degrés, il perd 2 atomes d'eau et passe à l'état de sel mono-hydraté. Il donne alors le spectre 2, figure 16.

Mais si la dessiccation est menée rapidement, par exemple si on place immédiatement le sel humide dans un four déjà à 100 degrés, ou que la solution soit évaporée dans un bain-marie jusqu'à siccité presque complète, ou bien encore que le sel soit séché sur l'acide sulfurique, il perd une quantité d'eau qui varie de 4.9 à 5.7 pour 100, un double spectre se développe, dans lequel un des systèmes de bande semble correspondre au spectre du mono-hydrate, tandis que l'autre est entièrement différent (voir 3, fig. 16).

Jusqu'à ce jour, nous n'avons pu isoler la substance qui donne ce second spectre, mais nous ne doutons pas que ce ne soit le bi-hydrate de sulfate uranique.

En continuant à chauffer le sel qui donne le spectre double, nous pouvons diminuer la force du spectre correspondant à cette substance qui n'a pu être isolée, et fortifier ainsi d'une manière relative celui du mono-hydrate, le surcroît d'échauffement ayant pour effet d'expulser une petite quantité d'eau. Il paraît cependant que, par ce moyen, on ne peut réduire complétement le sel à l'état de mono-hydrate sans mélange.

C'est ainsi qu'un spécimen, qui avait perdu 5.7 pour 100 par un échauffement rapide jusqu'à 100 degrés, a perdu seulement 0.5 pour 100 de plus par un surcroît d'échauffement jusqu'à 150 degrés, et a refusé de perdre davantage, quelle que fût la température. Dans les mêmes circonstances, le spectre restait double dans son caractère et variait seulement dans la force relative des deux systèmes de bandes.

Si le même sel, à l'état normal, est placé subitement dans un four à 150 degrés, il perd 8.7 pour 100 d'eau, et il montre encore le même double spectre, mais avec une fluorescence moins brillante. Il semble donc très-probable que, dans ce cas, le sel est réduit partiellement à un état anhydre qui ne comporte pas de fluorescence.

La formation de quelques-uns de ces hydrates paraît dépendre de l'action combinée de la chaleur et de l'humidité, action qui consisterait dans l'expulsion violente de l'eau soudainement volatilisée, enveloppant sur son passage chaque particule de sel d'un bain de vapeur.

Il y a des analogies sur lesquelles nous appelons particulièrement l'attention. Ainsi, par exemple, l'hydrate bleu d'oxyde de cuivre se change en oxyde noir anhydre par un échauffement à 100 degrés, lorsqu'il est répandu dans de l'eau, et l'hydrate ferrique se comporte d'une manière analogue. Ainsi encore, une solution de $CeO,SO^3 + 3HO$ donne, par le chauffage, des flocons cristallisés de $2(CeO,SO^3) + 3HO$, abandonnant par conséquent une moitié de son eau.

De l'ensemble des faits, cependant, nous croyons pouvoir conclure, sans risque d'erreur, que le sulfate uranique neutre forme trois hydrates avec 1, 2 ou 3 équivalents d'eau, respectivement, et que chacun de ces hydrates a un spectre distinct et caractéristique.

DI-SULFATE URANIQUE.

$U^2O^3,2SO^3 + HO.$

Le di-sulfate uranique donne un spectre dans lequel les bandes sont beaucoup moins définies que dans le spectre du sel normal, en même temps qu'elles sont moins dissemblables entre elles, et ne présentent pas d'oppositions aussi tranchées d'ombres et de lumière. Les positions de leurs centres, ou de leurs parties les plus brillantes, sont les suivantes :

Spectre du di-sulfate uranique.

Bandes	1re	2e	3e	4e	5e	6e	7e	8e
	33.2	40.8	48.4	57.6	66.8	76.4	86	94

Si le sel est séché sur l'acide sulfurique, sa fluorescence se trouve quelque peu diminuée, et les bandes prennent des positions plus hautes, comme l'indique le tableau ci-dessous :

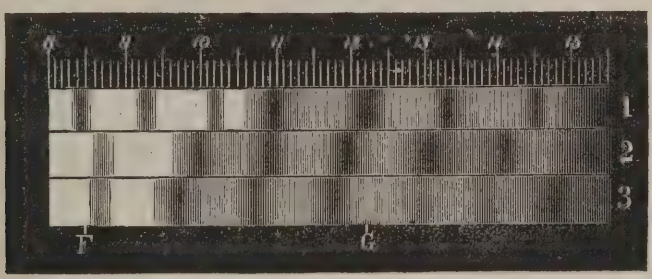
Bandes	1re	2e	3e	4e	5e	6e	7e	8e
	33.2	41.2	49.2	58.5	68	78	87.6	96.8

En solution, le di-sulfate uranique a une fluorescence modérée, et son spectre ne diffère pas essentiellement de celui du sel solide.

Si la solution est faite dans l'acide sulfurique fort, la fluorescence est éblouissante, mais les positions des bandes sont les mêmes que précédemment. Dans les deux sortes de solutions, les lignes spectrales sont moins définies que dans le sel solide.

Les bandes d'absorption des sels neutre et acide, à l'état solide, sont représentées par 1 et

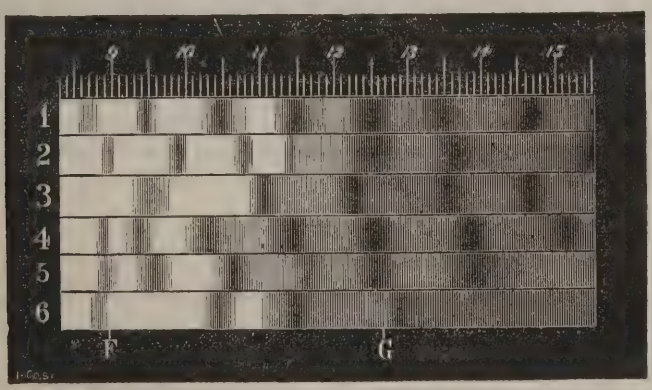
Fig. 17.



Spectre d'absorption des sulfates uraniques.

2, figure 17, respectivement ; tandis que 3 représente les bandes de la solution de l'un ou

Fig. 18.



Spectres d'absorption de quelques sulfates doubles à l'état solide :

1. Sulfate ammonio-uranique. — 2. Sulfate ammonio di-uranique. — 3. Sulfate magnésio-uranique. — 4. Sulfate rubidio-uranique. — 5. Sulfate sodio-uranique. — 6. Sulfate thallio-uranique.

l'autre de ces deux sels, et de toutes les solutions de sulfate uranique que nous avons examinées jusqu'à présent.

Il semblerait que tous les sulfates, de même que les acétates, sont ramenés par le seul fait de leur dissolution dans un liquide à une même condition, et que cette condition est celle de l'acétate neutre.

Il y a, toutefois, sous ce rapport, entre les deux classes de sels, une différence marquée, résultant de ce que, tandis qu'un excès d'acide acétique est nécessaire pour faire briller le spectre des acétates, un excès d'acide sulfurique n'a pas d'effet sur le spectre des sulfates.

La fluorescence des solutions de sulfates n'est pas elle-même sensiblement modifiée par un excès d'acide, mais elle acquiert un vif éclat si, au lieu d'eau, on prend pour dissolvant de l'acide sulfurique pur.

SULFATES DOUBLES.

Le sulfate uranique forme des sels doubles dont les quatre suivants étaient les seuls connus avant mes recherches :

$$U^2O^3SO^3 + AzH^4OSO^3 + 2HO.$$
$$U^2O^3SO^3 + NaOSO^3 + 5HO.$$
$$U^2O^3SO^3 + KOSO^3 + 2HO.$$
$$3(U^2O^3SO^3) + 2KOSO^3 + xHO.?$$

Le dernier fut obtenu par Berzélius, mais Ebelmen et Péligot n'ont pu le reproduire. A cette liste, nous avons ajouté les composés suivants :

$$2(U^2O^3SO^3) + AzH^4OSO^3.$$
$$U^2O^3SO^3 + MgO,SO^3 + 7HO?$$
$$U^2O^3SO^3 + MgO,SO^3 + 4HO.$$
$$U^2O^3SO^3 + RbO,SO^3 + 2HO.$$
$$U^2O^3SO^3 + TlO,SO^3 + 3HO.$$

L'histoire du sulfate ammonio-di-uranique a été donnée dans une partie précédente de ce mémoire, et ici nous devons seulement ajouter que nous n'avons pas encore réussi à le préparer autrement que par la décomposition du sulfate d'ammoniaque, comme nous l'avons décrit.

Nous avons obtenu les deux sels de magnésium dans des conditions en apparence identiques, en formant à froid une solution des sels mélangés et la laissant se concentrer au-dessus de l'acide sulfurique.

Lorsqu'on a mélangé des solutions, en poids équivalents, de sulfate uranique et de sulfate de rubidium, et que ce mélange a été concentré au degré convenable, il se forme des concrétions verruqueuses de petits cristaux d'une teinte magnifique, et dont la fluorescence est si brillante que le vase de porcelaine blanche qui contient les cristaux semble prendre une couleur d'œillet par contraste.

Le sulfate thallio-uranique se prépare de la même manière ; ses cristaux ont une couleur jaune d'or, avec un beau lustre, mais sa fluorescence est très-faible. Il n'est pas très-soluble dans l'eau, mais il est stable et peut être facilement recristallisé des solutions chaudes.

Nous passons maintenant à l'étude spectroscopique des sels de cette classe, en suivant comme précédemment l'ordre alphabétique.

SULFATE AMMONIO-URANIQUE.

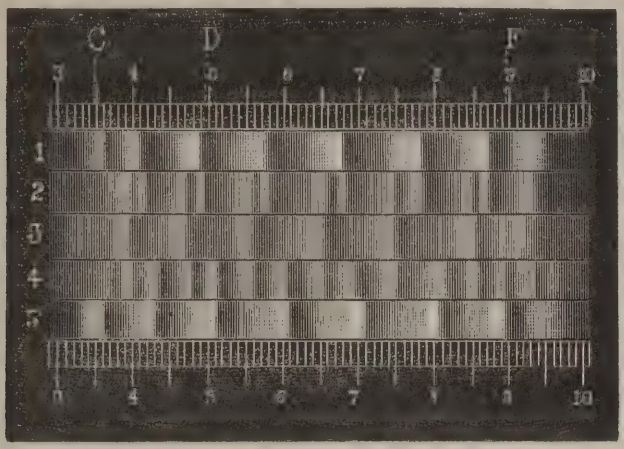
$$U^2O^3SO^3 + AzH^4OSO^3 + 2HO.$$

Le spectre de ce sel a été déjà décrit, mais nous ajoutons quelques détails complémentaires. Ses bandes se distinguent par leurs terminaisons brusques du côté de la plus grande réfrangibilité ; elles naissent tout à coup de ce côté pour former une ligne brillante, à partir de laquelle la lumière s'affaiblit graduellement vers le côté opposé, de manière à produire l'apparence d'une surface ronde et convexe (**1**, fig. **19**).

Dans nos premières expériences sur ce sulfate double, il était chauffé environ à 200 degrés pour l'expulsion de son eau ; mais ensuite nous reconnûmes qu'on peut atteindre le même

résultat par une température soutenue de 100 degrés. 2 atomes d'eau forment 6.71 pour 100 du poids du sel, et nous trouvâmes qu'un spécimen placé dans un four à eau chaude continua à perdre de son poids pendant douze heures. Au bout de ce temps, sa perte totale était de

Fig. 19.



Spectre de fluorescence des sulfates ammonio-uraniques.

7 pour 100, et son poids resta constant, même après que la température eut été portée à 250 degrés.

Dans cet état, il donna pour son spectre fluorescent, 3 (fig. 19). Ce spectre a pour principaux caractères une nouvelle position des bandes, avec une apparence de surface beaucoup plus arrondie et moins brillante.

Le sel ne paraît former aucun mono-hydrate, et il présente un contraste frappant avec le sulfate uranique et le sulfate sodio-uranique par la fixité de ses deux formes, qui sont l'état normal ou de bi-hydrate, et l'état anhydre.

Les positions de ses bandes d'absorption, ainsi que nous l'avons dit précédemment, sont représentées par 10, planche Ire, et le spectre d'absorption l'est également par 1, figure 18.

SULFATE AMMONIO-DI-URANIQUE.

$$2U^2O^3SO^3 + AzH^4OSO^3.$$

Conformément à une remarque déjà faite, le sulfate ammonio-di-uranique s'obtient en chauffant le sulfate ammonio-uranique bien sec dans un vase ouvert, à la température d'environ 325 degrés, c'est-à-dire à une température capable de fondre le plomb. Ainsi préparé, il peut supporter sans se décomposer une chaleur de très-peu au-dessous du rouge. Son spectre de fluorescence (5, figure 19) a des terminaisons abruptes vers les bords supérieurs des bandes, comme l'ammonio-sulfate hydraté ; ces deux sulfates ne peuvent même être distingués l'un de l'autre que par les positions de leurs bandes, et peut-être aussi par leurs largeurs.

Les bandes voisines de 70 et de 80.5 ne sont pas exactement figurées dans nos dessins, la première étant trop basse et la seconde trop haute ; l'une devait monter à 70.5, et l'autre descendre à 80.

Le spectre d'absorption du même sel est 2, figure 18.

SULFATES MAGNÉSIO-URANIQUES.

Nous avons déjà constaté qu'un mélange de sulfates uranique et magnésique donne naissance à deux composés, dont un, facile à reproduire, a la formule $U^2O^3SO^3 + MgOSO^3 + 4HO$. Mais l'autre se forme plus difficilement ; nous n'avons pu l'obtenir qu'une fois et en

petite quantité. Comme d'ailleurs ce dernier composé se trouvait mélangé avec un excès de sulfate magnésique, il nous fut impossible d'en faire une analyse exacte, mais une détermination de l'eau et de l'acide sulfurique nous parut indiquer pour sa composition la formule $U^2O^3SO^3 + MgOSO^3 + 7HO$. Nous donnons cette indication pour ce qu'elle peut valoir.

Les deux sels fournissent des spectres parfaitement distincts quant aux positions des bandes, mais semblables par leurs caractères généraux, qui se rapportent à ce que nous avons considéré comme le type normal.

Le tableau suivant montre la localisation des bandes de chacun de ces composés, A désignant le premier, et B le second, celui dont la formule est encore conjecturale :

Spectres fluorescents des sulfates magnésio-uraniques.

Bandes	1re	2e	3e	4e	5e	6e	7e	8e
	—	—	—	—	—	—	—	—
A.....	....	40.4	48	55.5	65.7	74.6	84.8	91.6
B.....	....	44.8	53	66.4	70.8	81	90.5	96

Ces positions sont celles des bords supérieurs des bandes, excepté la 8e, qui se rapporte au centre de la bande.

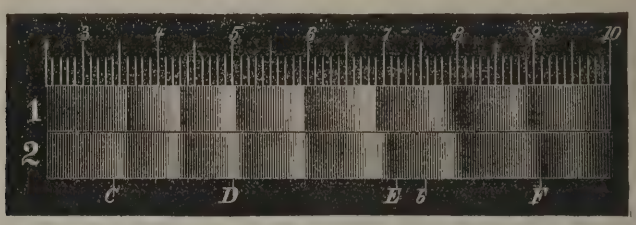
Le spectre d'absorption du composé A est 3, figure 18; il est caractérisé par l'absence des bandes inférieures qui se remarquent dans les spectres d'absorption des autres sulfates doubles.

SULFATE POTASSIO-URANIQUE.

$$U^2O^3SO^3 + KOSO^2 + 2HO.$$

La préparation de ce sel est très-simple et sa cristallisation facile; on laisse évaporer dans l'air une solution du mélange des sulfates en proportions atomiques, et l'on voit se former des concrétions verruqueuses de petits cristaux jaunes verdâtres, qui sont doués d'une brillante fluorescence. Dans cet état, le sel contient 2 atomes d'eau et donne le spectre 1, figure 20. Les bandes sont du caractère normal, avec des terminaisons abruptes sur leurs bords supérieurs; elles sont remarquables par leur largeur aussi bien que par leur éclat.

Fig. 20.



Spectre de fluorescence du sulfate potassio-uranique.

On ne change pas la constitution du sel en le chauffant ou le séchant à 100 degrés; mais si on le sèche à 150 degrés, il perd toute son eau et son spectre se modifie en ce que les bandes s'arrondissent et prennent des positions un peu plus élevées, comme le représente 2, figure 20. Il semblerait donc que le sulfate potassio-uranique peut exister et posséder la fluorescence comme bi-hydrate et comme sel anhydre ; mais nous n'avons pu acquérir aucune preuve de son existence comme mono-hydrate.

Le spectre d'absorption du sel hydraté peut être représenté par 1, figure 18, car il est impossible de le distinguer de celui de l'ammonio-sel.

Le spectre du sel anhydre est plus difficile à observer. Si cependant la substance est employée à l'état de poudre, et maintenue entre deux vitres avec l'aide d'un peu d'huile, on fait paraître ses bandes, dont les centres ont les positions 93.7, 101, 111.7, 124.4, respectivement.

SULFATE RUBIDIO-URANIQUE.

$$U^2O^3SO^3 + RbOSO^3 + 2HO.$$

La préparation de ce sel ayant été décrite précédemment, nous passons de suite à son

spectre de fluorescence. Ses bandes ont des reliefs apparents plus arrondis et des positions notablement plus basses que celles qui leur correspondent dans le spectre du sel de potassium; leurs parties brillantes sont localisées comme suit :

Spectre fluorescent du sulfate rubidio-uranique.

Bandes	1re	2e	3e	4e	5e	6e	7e	8e
	—	—	—	—	—	—	—	—
	34	41.6	49.2	57.6	66.7	76	85.2	94.8

La substance, séchée à 100 degrés, perd 2 atomes d'eau; mais les bandes de son spectre conservent leurs positions ci-dessus, et l'intensité de la fluorescence est sensiblement réduite.

Une surélévation de la température jusqu'à 180 degrés détermine un léger surcroît de perte d'eau, qui est de 0.6 pour 100, et ne produit d'autre effet qu'un nouvel affaiblissement de la fluorescence.

Le spectre d'absorption du sel normal est 4, figure 18.

SULFATE SODIO-URANIQUE.

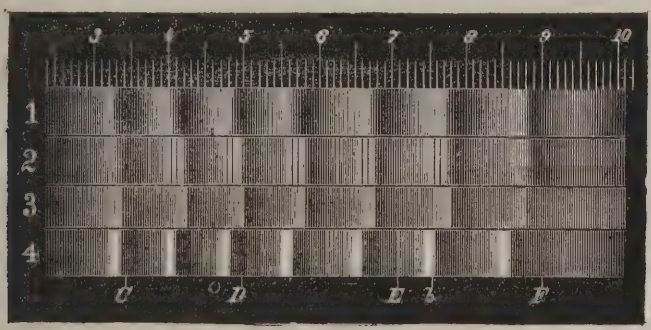
$$U^2O^3SO^3 + NaO,SO^3 + 5HO.$$

Voici le sel qui nous a présenté le plus de difficultés et qui nous a donné finalement les résultats les plus curieux.

C'est ainsi, par exemple, qu'un spécimen pris dans un groupe de cristaux donna le spectre particulier 2, figure 21, tandis que le reste du groupe ne donna rien de semblable.

Une étude prolongée de ce corps a mis au jour les faits suivants, parmi beaucoup d'autres qui appellent l'investigation :

Fig. 21.



Spectre de fluorescence du sulfate sodio-uranique.

Dans son état normal, c'est-à-dire lorsqu'il contient 5 atomes d'eau, ce sel donne le spectre 1, figure 21, qui est le type normal.

Mais il perd très-facilement une partie de son eau, ce qui donne lieu à la formation, dans les conditions ordinaires, d'un mélange de plusieurs hydrates.

Parmi ces hydrates, il en est que nous n'avons pu isoler ni déterminer; mais nous avons trouvé que, généralement, une dessiccation à une température graduellement croissante jusqu'à 150 degrés produisait un mono-hydrate dont le spectre est 3, figure 21.

Si le sel, dans un état humide, est introduit subitement dans un four à 150 degrés, il perd presque toute son eau et donne un spectre sensiblement continu. Il peut alors être chauffé à 200 degrés, sans qu'il en résulte aucun changement dans son spectre.

Chauffé à 250-290 degrés, le sel perd toute son eau et il acquiert un spectre tel que 4, figure 21, dans lequel chaque bande apparaît comme une colonne prismatique.

Dans des conditions diverses que nous n'avons pu encore déterminer avec certitude, des quantités d'eau intermédiaires sont perdues et il se forme des mélanges d'autres hydrates, parmi lesquels sans doute se trouvent des hydrates à 2, 3 ou 4 atomes d'eau.

Ceux-ci, une fois formés, se conservent sans altération, comme les hydrates correspondants

du sulfate uranique, dans des traitements dessiccatifs qui enlèveraient au sel normal une plus ou moins grande proportion d'eau.

Le spectre d'absorption du spectre normal est 5, figure 18.

Il est peut-être utile d'ajouter que le spectre 2, figure 21, nous semble formé par la superposition de trois spectres, au moins, appartenant à un même nombre de spectres mélangés.

SULFATES THALLIO-URANIQUES.

$U^2O^3SO^3 + TlO,SO^3 + 3HO.$

Ce composé n'a qu'une très-faible fluorescence. Les bandes de son spectre se montrent seulement à 92.4? 85.6, et 76. Au-dessous de la première, on aperçoit très-imparfaitement une continuation du spectre. Le sel perd 3HO et toute sa fluorescence par une dessiccation à 100 degrés.

Son spectre d'absorption est 6, figure 18.

(Fin de la première partie de ces recherches.)

Relations fluorescentes des sels basiques d'oxydes d'uranium.

Par M. le docteur Henry Morton, Ph. D.

Dans le cours de quelques expériences sur les modifications que produit la chaleur dans les spectres fluorescents des sels d'uranium, l'action suivante a été observée.

Un échantillon d'oxychlorure ammonio-uranique, légèrement humide et auquel adhérait un peu d'acide chlorhydrique, fut chauffé dans une éprouvette à la flamme de l'esprit-de-vin jusqu'à sa fusion et la production d'un peu de vapeur. Ce traitement ayant été répété, une partie de l'oxychlorure se transforma en un corps solide, opaque, le reste étant toujours à l'état de fusion, et, après le refroidissement, la substance solidifiée montra une brillante fluorescence avec un spectre continu.

Quelque temps après, en chauffant à 100 degrés une solution neutre d'acétate uranique, on obtint un précipité qui donna par fluorescence, après sa dessiccation, un spectre continu traversé par des lignes brillantes. Une portion du même précipité, qui fut lavée légèrement, donna simplement un spectre continu.

Dans une autre circonstance, où du sulfate sodio-uranique était séché à 150 degrés, on en plaça subitement dans le séchoir une certaine quantité à l'état humide qui produisit pareillement, par fluorescence, un spectre continu.

Ces expériences, toutefois, donnaient leurs produits en si petites quantités, et dans les répétitions, elles étaient sujettes à tant d'incertitude, qu'il était difficile de leur appliquer les méthodes ordinaires pour l'analyse des corps ou la détermination de leur nature.

Un instant de réflexion me suggéra l'idée que le corps présent dans tous ces cas pourrait être un sel basique, les hydrates uraniques se trouvant exclus par le seul fait qu'ils sont dépourvus de fluorescence.

En conséquence, je me proposai de préparer un sulfate basique suivant la méthode décrite par le professeur J.-M. Ordway, c'est-à-dire en traitant le sulfate normal en solution et froid par un excès de carbonate de baryum (1).

Dans mon premier essai, cependant, lorsque j'ajoutai un excès de carbonate de baryum au sulfate uranique, tout l'uranium se précipita. Pour réparer ce malheur, je versai avec précaution dans la solution un peu d'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'une couleur jaune se montra au-dessus du précipité, et la solution fut ensuite concentrée dans un bain-marie (2).

Ce précipité refusa de cristalliser. En séchant, il se réduisit finalement à une masse amorphe, douée d'une riche couleur jaune, avec fluorescence et un spectre continu. En déterminant la proportion d'acide sulfurique qu'il contenait, je trouvai qu'elle s'accordait avec la formule $3(U^2O^3)SO^3 + Aq.$

(1) *American Journal of sciences*, 1858, t. XXVI, p. 208.

(2) Le carbonate de baryum employé ici était fraîchement préparé et encore humide. A l'état sec, il était sans action sur le sulfate uranique.

Mes réflexions sur ce résultat me conduisirent à penser qu'il était possible de provoquer la formation des sels basiques et de les obtenir non-seulement en leur enlevant une partie de l'acide du sel normal, comme dans le procédé d'Ordway, mais aussi, comme dans le cas précédent, par l'action directe de l'acide sur l'hydrate uranique frais et humide, ou sur l'uranate de baryum, car il est évident que la substance considérée dans la question est l'une ou l'autre de ces deux-ci.

Guidé par cette idée et dans le but de la vérifier, je préparai des uranates hydratés de potassium, de sodium et d'ammonium, en ajoutant les bases de leurs carbonates à des solutions de nitrate uranique.

Différentes portions de chacun de ces uranates furent ensuite additionnées d'acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique et acétique, respectivement; je m'arrêtais dans chaque cas au-dessous du point de saturation, ou, si la saturation se trouvait atteinte, j'ajoutais un supplément de l'uranate jusqu'à ce qu'il en restât une partie non-dissoute.

De cette manière, j'obtins une série de composés, qui, tous, après évaporation jusqu'à siccité, donnèrent des spectres continus par fluorescence, combinés toutefois, dans quelques cas, avec un spectre à bandes. D'ailleurs, l'intensité de cette action variait considérablement dans les différents sels, suivant la nature de la seconde base et celle de l'acide. Ainsi, le sel formé par la dissolution de l'uranate d'ammonium dans l'acide chlorhydrique montrait une riche fluorescence (comme celle du produit obtenu, dans la première expérience, par la fusion de l'oxychlorure ammonio-uranique), tandis que le produit donné par la solution de l'uranate de sodium dans le même acide ne manifestait qu'une très-faible fluorescence, et ressemblait sous ce rapport à un spécimen de l'oxychlorure uranique basique préparé suivant la méthode d'Ordway. Si nous nous rappelons qu'un oxychlorure ammonio-uranique se forme avec la plus grande facilité, tandis qu'un sel correspondant de sodium a résisté à des tentatives répétées pour sa formation, nous serons naturellement portés à conclure que nous avons ici un sel double basique dans le cas du composé d'ammonium, et un oxychlorure simple d'uranium mélangé de chlorure de sodium dans l'autre cas.

Lorsqu'on chauffe les solutions de divers uranates dans des acides tels que ceux qui ont été décrits ci-dessus, elles déposent des précipités abondants qui donnent aussi un spectre continu. Ces précipités étaient égouttés sur un filtre, sans lavage, parce qu'ils sont solubles dans l'eau.

Une série d'opérations eut ensuite pour objet d'analyser les solutions des précipités qui se déposent par un chauffage à 100 degrés, et des produits de la filtration.

Bien que les résultats ainsi obtenus ne puissent être considérés, dans certains cas, que comme des approximations (les substances analysées étant plus ou moins mélangées), il en ressort avec évidence des conclusions que nous formulons ainsi :

1° Les précipités obtenus par l'ébullition des solutions basiques étaient des sels basiques, ayant une formule telle que $3(U^2O^3)SO^3 + RO,SO^3 + Aq$.

Ainsi, dans le cas du sel d'ammoniaque, nous aurions $3(U^2O^3)SO^3 + AzH^4,SO^3 + 6HO$; ou, en recourant à la forme des nombres proportionnels, et comparant avec les résultats de l'analyse.

	Calculé.	Trouvé par l'analyse.
$3U^2O^3$	= 73.0	74.0
$2SO^3$	= 13.5	12.3
AzH^4O	= 4.4	4.8
$6HO$	= 9.1	8.5
	100.0	100.0

L'accord entre les deux groupes de nombres est aussi satisfaisant que nous pouvions l'espérer, si nous considérons que la substance était simplement égouttée sur le filtre et drainée avec la pompe de Bunsen, sans aucun lavage.

2° La solution qui se formait d'abord correspondait au sel précédent uni à une molécule du sulfate double normal, ou neutre.

3° Le produit de la filtration du précipité consistait dans le sel double normal tenant en solution un léger excès de base.

4° L'hydrate uranique ou l'uranate fraîchement préparé est dans un état d'activité suffisant pour se combiner avec les acides dans une plus forte proportion que celle du sel neutre, ou, du moins, s'il ne se combine pas ainsi, pour se dissoudre dans la solution du sel normal.

5° Tous les sels basiques d'uranium se distinguent par la propriété d'être fluorescents et de donner un spectre continu, et ce caractère nous fournit un excellent moyen de distinguer un sel basique d'un précipité d'hydrate d'uranium.

Il est généralement admis que, lorsqu'on chauffe la solution neutre d'acétate uranique, le précipité qui se dépose est de l'hydrate uranique. Cependant, tel n'est pas toujours le cas, comme on le voit par la seconde des expériences citées au commencement de cette notice; mais, dans tous les cas, le spectroscope nous fera connaître par une simple observation la nature de la substance sous ce rapport.

Ce qui précède nous procure aussi l'avantage de confirmer et de localiser une observation de M. Becquerel, qui pourra paraître ainsi plus satisfaisante.

Dans les *Annales de chimie et de physique*, 1872, vol. XVII, p. 546, M. Becquerel cite un sel qu'il avait obtenu, comme un précipité, par le refroidissement d'un nitrate uranique impur. Il nomme ce produit un « sous-sulfate ammoniacal d'uranium, » et il en donne, comme résultant de deux analyses, la composition suivante :

U^2O^3	= 4	ou, par la réduction en nombres proportionnels,	47.6
SO^3	= 2		23.8
AzH^3	= 1		11.9
Eau	= 20 pour 100.		16.6

Cette composition, en raison du peu de précision des nombres, ne contredit pas celle de la solution que nous avons obtenue en dissolvant l'uranate d'ammoniaque dans une quantité minimum d'acide sulfurique.

La fluorescence particulière signalée par M. Becquerel est donc due probablement à la présence du sel basique $3(U^2O^3)SO^3 + AzH^4O,SO^3 + 6HO$ dans la substance plus ou moins mélangée qu'il examinait.

M. Becquerel mentionne aussi des dépôts analogues qu'il a obtenus accidentellement dans la préparation de quelques sulfates doubles, mais il ne les a pas analysés.

Tout ce qui concerne la solution primitivement formée et ses relations avec le sel neutre ou basique est aujourd'hui un sujet d'investigations actives qui promettent des résultats intéressants.

Toutes ces solutions donnent des spectres de fluorescence et d'absorption, ce qui porterait à conjecturer que ce sont des mélanges plutôt que des composés, comme on l'a constaté dans les cas d'autres sels doubles.

Nous pouvons conclure aussi de ce qui précède, qu'en général les sels basiques d'uranium peuvent se trouver dans des conditions très-variées, dont quelques-unes ne semblent nullement favorables au succès de nos recherches sur ce sujet.

LABORATOIRE TECHNIQUE DU POLYTECHNICUM DE ZURICH.

Sur la réduction du chlorure ferrique en chlorure ferreux dans l'analyse quantitative des minerais de fer.

Par M. Ad. Kopp, de Wasselonne (Bas-Rhin).

La méthode ordinaire pour réduire le chlorure ferrique au moyen du zinc seul est, comme on le sait, longue et consumant assez de zinc; mais lorsqu'on ajoute une petite quantité de chlorure stanneux, elle s'opère, au contraire, très-vite, facilement, et d'une façon sûre. Voici ce qui se passe quand on emploie le chlorure d'étain ($SnCl^2$) :

Il réduit presque instantanément le chlorure ferrique en chlorure ferreux; ensuite l'étain est précipité sous forme de poudre, même d'une solution assez acide, par le zinc; enfin, la poudre d'étain est dissoute par le chlorure ferrique ($FeCl^3$), d'abord à l'état de chlorure stan-

neux ($SnCl^2$), ensuite de chlorure stannique ($SnCl^4$), tandis que, chaque fois, une quantité correspondante de chlorure ferrique ($FeCl^3$) est transformée à l'état de chlorure ferreux ($FeCl^2$).

On opère de la manière suivante :

On ajoute quelques gouttes d'une dissolution de chlorure stanneux à la solution ferrique, préalablement chauffée; la couleur jaune doit devenir plus claire, mais sans disparaître complétement. Alors on jette dans le ballon quelques morceaux de zinc et l'on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que la liqueur soit devenue incolore et que la réduction ait eu lieu. Cela exige demi jusqu'à trois-quarts d'heure. On filtre ensuite à travers un filtre au fond duquel, par précaution, on a placé quelques fragments de zinc; on lave avec de l'eau bouillie et l'on titre avec le chaméléon (hypermanganate de potasse) de la façon ordinaire. Cette méthode, reconnue exacte par des analyses répétées, présente l'avantage d'aller vite et sûrement, et d'employer peu de zinc ; il faut seulement se garder d'ajouter trop de chlorure stanneux. Avec la réduction au moyen du zinc seul, il fallait ordinairement attendre vingt-quatre heures; l'on dissolvait beaucoup de zinc, et, par suite, on risquait d'introduire du fer dans la solution, car on trouve peu de zinc dans le commerce qui n'en contienne.

De l'action de l'hydrogène sulfuré sur le chloral hydraté.

Par M. G. Wyss,
Préparateur de chimie à l'École polytechnique de Zurich.

Stædeler, en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur une solution aqueuse de chloral, obtint un produit cristallin très-peu soluble dans l'eau, dont il n'indique ni la composition, ni les propriétés. D'après les données de Byasson et de Hagemann, E. Paterno et A. Oglialoro (1) traitèrent le chloral en solution éthérée par l'acide sulfhydrique, ce qui leur fournit un composé qu'ils considèrent, d'accord avec Hagemann, comme étant $\left.\begin{matrix} CCl^3,CH,OH \\ CCl^3,CH,OH \end{matrix}\right\} S$.

Je puis, d'après quelques recherches faites dans le courant de l'année passée, communiquer ce qui suit :

L'hydrogène sulfuré, passé dans une solution aqueuse concentrée de chloral hydraté, à la température ordinaire, fait prendre la liqueur après quelques heures en une bouillie cristalline, qui, recueillie sur le filtre aspirateur de Bunsen et lavée à l'eau légèrement acidulée d'acide chlorhydrique, puis à l'eau distillée, fut comprimée fortement, et, pour enlever les dernières traces d'eau, placée dans le vide sur l'acide sulfurique. J'obtins une substance en paillettes luisantes, à odeur de mercaptan ; dans l'eau acidulée, elle est moins facilement décomposable que dans l'eau distillée, dans laquelle, peu à peu, elle se dissout avec décomposition. Elle est soluble en toute proportion dans l'alcool, l'éther ; elle se dissout aussi dans le chloroforme, le benzol et le sulfure de carbone, quoique avec moins grande facilité, et en cristallise en lamelles rhomboïdales, fondant de 127 à 128 degrés avec dégagement d'hydrogène sulfuré. L'ammoniaque, ainsi que son carbonate, en colorent les solutions en brun noir, et du liquide se sépare, après un temps plus ou moins long, un corps amorphe contenant du soufre. Cette particularité avait déjà été observée par MM. Stædeler et J. Walz (2); le premier croyait avoir obtenu un corps se rapprochant de la thialdine, tandis que le second, en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur l'hydrate de chloral en solution aqueuse, ne put isoler un corps de composition constante.

Peut-être qu'il y aurait possibilité de l'obtenir par traitement de la substance cristalline sèche avec le gaz ammoniac.

Une solution aqueuse étendue de chloral hydraté, traitée par l'hydrogène sulfuré, en sépare une liqueur huileuse, jaune-rouge, d'une odeur très-désagréable et persistante, qui me paraît contenir plusieurs composés formés sans doute par décomposition de la substance mentionnée plus haut. Cette dernière a donné à l'analyse les résultats suivants :

(1) *Gazette chimique italienne*, fasc. X, p. 533, 1873.
(2) *Chemical News*, t. XXV, p. 37.

		Calculé.	Trouvé.
C^4	=	14.58 pour 100.	14.47 pour 100.
H^4	=	1.21 —	1.33 —
Cl^6	=	64.74 —	64.24 —
S	=	9.72 —	9.59 —
O^2	=	.....	.....

La réaction de l'hydrogène sulfuré sur le chloral hydraté peut donc se formuler ainsi :

$$2C^2Cl^3H^3O^2 + H^2S = C^4Cl^6H^4O^2S + 2H^2O.$$

Pour m'assurer de sa constitution, ce corps fut traité dans un matras, adapté à un réfrigérant, par le chlorure d'acétyle, avec la précaution de ne chauffer légèrement que vers la fin de l'opération.

Il se dégagea de l'acide chlorhydrique en quantité, accompagné d'une odeur pénétrante très-désagréable. Le liquide obtenu, versé dans l'eau, se prit, après plus ample lavage, en une masse graisseuse au toucher.

Celle-ci, dissoute dans l'alcool chaud, laisse déposer à froid de beaux cristaux bien développés. Ce composé acétylé, fondant à 78 degrés, est soluble dans l'éther et le benzol, mais insoluble dans l'eau. Il est assez stable et n'est attaqué à froid ni par les bases, ni par les acides.

L'analyse conduisit aux résultats suivants :

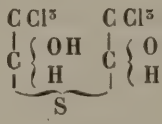
		Trouvé.	Calculé.
C^8	=	23.15 pour 100.	23.24
H^8	=	2.03 —	1.93
Cl^6	=	51.61 —	51.57
S	=	7.62 —	7.74
O	=	.....	.....

La réaction est donc fort simple à s'expliquer.

2 molécules de chlorure d'acétyle se combinant à 1 molécule du composé sulfuré, et cela aux deux groupes hydroxylés existants, il se forme le dérivé biacétylé et 2 molécules d'acide chlorhydrique :

$$C^4Cl^6H^2(OH)^2S + 2C^2H^3OCl = C^8H^8Cl^6O^4S + 2HCl.$$

Le produit de l'action de l'hydrogène sulfuré sur le chloral hydraté est donc à considérer comme étant :



Sur l'emploi du prussiate jaune de potasse desséché en place du cyanure de potassium, pour la préparation de composés cyanurés organiques.

Par M. Otto N. Witt.

En préparant récemment dans le laboratoire de chimie industrielle de l'École polytechnique de Zurich une assez grande quantité d'acide naphtoïque d'après la méthode de MM. Merz et Mulhæuser, je fus extrêmement gêné par les inconvénients attachés toujours à des manipulations avec des quantités considérables de cyanure de potassium, inconvénients dûs surtout à son hygroscopicité et à la présence d'une quantité notable de cyanate de potasse qui ne se laisse jamais éviter. Alors déjà mon illustre maître, M. le professeur Emile Kopp, me fit remarquer qu'en raison de la haute température exigée pour la formation du cyanure de naphtaline, l'on pourrait peut-être substituer au cyanure de potassium le prussiate jaune de potasse bien desséché, ce dernier sel se décomposant par la chaleur en carbure de fer, azote et cyanure de potassium ; qu'un pareil procédé, s'il était sanctionné par l'expérience, pourrait avoir une certaine valeur pour l'industrie, le prix du prussiate jaune étant bien inférieur à celui du cyanure de potassium. Je me mis donc aussitôt à étudier cette question, et pour

objet de mes expériences, je choisis le cyanure de naphtaline, parce qu'il m'était resté de mon travail précédent une quantité assez considérable de sulfonaphtalates de potasse (c'était un mélange de sels des acides α et β sulfonaphtaliques; les séparer eût été dans ce cas-ci évidemment superflu). Je calculai les quantités théoriques de l'un et l'autre des deux sels, et, après les avoir parfaitement desséchés, je les mélangeai dans les proportions voulues. Deux hypothèses peuvent servir de base à un pareil calcul. Ou bien le cyanure de potassium contenu dans le prussiate employé entre seul en réaction, tandis que le cyanure de fer se décompose, comme il a été dit plus haut (dans ce cas, pourtant, la réaction ne s'arrêtera probablement pas là, mais le carbure de fer et une partie du sulfonaphtalate de potasse encore indécomposé s'oxyderont aux dépens du sulfite de potasse, en le changeant en sulfure de potassium); ou bien le cyanure de fer du prussiate de potasse abandonnera également son cyanogène au groupe $C^{10}H^7$. Suivant l'un ou l'autre cas, les quantités des deux corps seraient différentes.

Dans le premier cas, il faudrait prendre 8 parties de sulfonaphtalate pour 2 parties de cyanure sec, correspondant à l'équation :

$$8\,C^{10}H^7SO^3K + K^8Fe^2Cy^{12} = 8\,C^{10}H^2Cy + 2\,FeCy^2 + 8\,SO^3K^2$$
$$8 \times 246 = 1968 \qquad 736$$

Dans le second cas donné par l'équation :

$$12\,C^{10}H^7SO^3K + K^8Fe^2Cy^{12} = 12\,C^{10}H^7Cy + 10\,SO^3K^2 + 2\,SO^3Fe$$
$$12 \times 246 = 2952 \qquad 736.$$

12 parties de sulfonaphtalate pour 2 de prussiate jaune.

Pour le moment, je ne suis pas encore en état de dire avec certitude avec quelles proportions on obtient les meilleurs résultats. Cependant, en employant les proportions voulues par la seconde hypothèse, je n'ai pu constater avec certitude dans les gaz passant à la distillation des quantités appréciables d'azote, et cette circonstance parle fortement en faveur de la dernière hypothèse.

Le mélange des deux sels finement pulvérisé fut chauffé dans un appareil distillatoire en cuivre qui communiquait par un tube en verre avec un récipient bien refroidi par de la neige. Je chauffai d'abord doucement, puis de plus en plus fort. D'épaisses vapeurs blanches se dégagèrent et formèrent bientôt en se condensant un liquide visqueux, opaque, de couleur jaune orangé. Il s'échappa en outre une quantité assez considérable d'ammoniaque. Pour purifier le cyanure de naphtaline brut, qui avait une odeur aromatique agréable, celui-ci fut lavé d'abord avec de l'eau, puis dissous dans l'alcool, où une partie des impuretés resta insoluble; puis l'alcool ayant été chassé pour la majeure partie, le reste fut additionné d'eau. Le liquide devint laiteux, et, après quelques heures, il laissa déposer une assez grande quantité de cyanure pur sous forme d'une huile jaune foncé et verte par fluorescence. Pour rectifier cette huile, elle fut soumise à la distillation fractionnée; d'abord passèrent de l'alcool et de l'eau, puis un peu de naphtaline régénérée. Vers 265 degrés, un liquide jaune clair, transparent et lourd, commença à distiller, et le thermomètre monta rapidement. A 280 degrés, il resta fixe et une huile jaune clair, verte par fluorescence et très-réfringente, passa en abondance, tandis que le thermomètre monta lentement à 282 degrés $^1/_2$, puis, à partir de là, plus vite jusqu'à 290 degrés. La portion distillant entre 280 et 281 degrés $^1/_2$ fut recueillie à part et conservée, tandis que celles qui avaient passé au-dessous et au-dessus de cette température et qui ne s'en distinguaient ni par l'aspect, ni par l'odeur, furent employées à préparer de l'acide naphtoïque, afin de fournir la preuve que le liquide ainsi obtenu était bien du cyanure de naphtaline. Les propriétés physiques, la couleur, l'odeur, le point d'ébullition, la fluorescence de ce corps, qui étaient les mêmes que celles du cyanure de naphtaline préparé par la méthode ordinaire, rendaient l'identité des deux corps extrêmement probable, mais la transformation en acide naphtoïque devait donner à cette hypothèse un appui d'autant plus fort que le cyanure de naphtaline n'est ordinairement préparé que pour servir à ce but. Pour décomposer mon cyanure de naphtaline, je l'enfermai avec son poids d'hydrate de potasse solide et huit fois son poids d'alcool dans un tube en verre à parois épaisses, qui fut scellé à la lampe, puis soumis pendant deux heures à une température de 130 degrés et pendant une nuit entière à une température d'environ 80 degrés. Le bain d'huile s'étant refroidi

à 35° centigrades, le tube en fut retiré; son contenu était alors un liquide rouge brun; en se refroidissant davantage, il laissa déposer des cristaux très-petits. En ouvrant le tube, il se développa une odeur ammoniacale très-forte et le précipité cristallin augmenta. Les cristaux furent recueillis sur un filtre en toile, et, après les avoir laissés bien égoutter, puis exprimés, on les fit recristalliser dans un mélange bouillant de 2 parties d'alcool et de 1 partie d'eau. On obtint ainsi de belles aiguilles d'une longueur de 2 à 3 millimètres d'un sel très-peu soluble dans l'eau pure. Les eaux-mères de ce sel, additionnées d'acide chlorhydrique, fournirent un précipité floconneux d'acide naphtoïque, tout à fait comme cela a lieu avec le naphtoate de potasse ordinaire. Le liquide rouge brun du tube séparé des cristaux fut évaporé à siccité au bain-marie, puis le résidu traité par l'eau qui le dissolvait presque en totalité. Le liquide ainsi obtenu, qui était fortement alcalin, fut additionné d'un léger excès d'acide chlorhydrique. On obtint ainsi une grande quantité d'acide naphtoïque. Pour purifier ce dernier, une partie fut dissoute dans du carbonate de soude, puis reprécipitée par de l'acide chlorhydrique, et une autre partie fut sublimée. Une question se présente tout d'abord. Les cristaux déposés par le refroidissement du mélange sont-ils identiques avec le naphtoate de potasse resté en solution? La réponse est certainement négative, car tandis que ce dernier sel se dissout assez facilement dans l'eau, les cristaux sont très-peu solubles, même dans l'eau bouillante.

Comme les sels de l'acide isonaphtoïque se distinguent surtout des naphtoates ordinaires par leur insolubilité dans l'eau, il est très-probable que les cristaux en question sont de l'isonaphtoate de potasse, ce qui se comprend facilement, la matière première employée ayant été un mélange des sels de potasse des acides α et β sulfonaphtoïques, et les fractions distillant au-dessous et au-dessus de 280 degrés ayant été mélangées.

En recommençant la même série d'opérations avec le sulfobenzoate de potasse, j'obtins facilement, selon mes prévisions, du cyanure de benzine qui fut converti en acide benzoïque.

Pour les cyanures aromatiques, la possibilité de substituer le prussiate de potasse au cyanure de potassium était ainsi démontrée.

Mais ce procédé s'étend aussi aux corps de la série grasse. En distillant un mélange sec de prussiate et d'éthylsulfate de potasse, il se développa d'épaisses vapeurs blanches, tandis que le mélange se carbonisait peu à peu. Dans le récipient toujours refroidi passa en grande abondance un liquide brun jaunâtre présentant l'odeur alliacée, désagréable, si caractéristique du cyanure d'éthyle, et se convertissant facilement sous l'influence des acides ou des bases étendues en acide propionique et en ammoniaque.

Il est à remarquer que, d'après cette méthode, même en opérant avec des quantités considérables de matières, il n'y a pas le moindre boursouflement dans la cornue, tandis que les mélanges de cyanure de potassium avec d'autres corps sont très-sujets à cet inconvénient, ce qui rend leur manipulation souvent très-incommode.

A ce sujet se rattache naturellement une étude de l'action du prussiate sec sur les composés halogénés organiques, et, en seconde ligne, l'examen des réactions qui peuvent avoir lieu entre les sulfocyanates et les acides sulfoconjugués ou les composés halogénés des radicaux organiques. Je suis occupé de recherches sur ces matières et j'en ferai connaître prochainement les résultats.

Qu'il nous soit permis de rappeler encore une fois en peu de mots les avantages que ce nouveau procédé présente vis-à-vis de l'ancien.

1° Le prussiate jaune revient à bien meilleur marché que le cyanure de potassium brut, et surtout que le cyanure qu'on achèterait tout pulvérisé dans les fabriques de produits chimiques.

2° On se le procure facilement dans un état de pureté suffisante; il est d'ailleurs très-aisé à purifier par recristallisation.

3° Il est facile à pulvériser et perd sans grande difficulté son eau de cristallisation par la chaleur. Une fois desséché et pulvérisé, il est peu hygroscopique et peut rester, même à l'air libre, sans attirer sensiblement l'humidité et sans se prendre en masse.

4° Son action sur les acides sulfoconjugués est prompte et régulière, sans boursouflement, sans fusion ou dégagement de gaz considérable.

L'emploi du cyanure de potassium, au contraire, présente les inconvénients suivants :

1° Le cyanure de potassium est très-vénéneux, et, même à très-petites doses, il est mortel, ce qui n'a pas lieu pour le prussiate jaune.

2° Ce sel est en outre extrêmement hygroscopique. Réduit en poudre, il se prend facilement en masse par suite d'absorption d'humidité, même lorsqu'on le tient à l'abri de l'air.

3° Il contient presque toujours une certaine quantité de carbonate de potasse qui augmente son hygroscopicité, et qui, au lieu d'aider à la réaction, ne fait que l'entraver.

4° Il contient presque toujours un cinquième environ de son poids de cyanate de potasse, dont la présence nuit au succès de l'opération, en donnant naissance à des produits secondaires.

5° Les mélanges contenant du cyanure de potassium entrent facilement en fusion, ils développent beaucoup de gaz, et, par conséquent, se boursouflent par l'action de la chaleur, quelquefois jusqu'à occuper huit à dix fois le volume du mélange primitif.

LES PRODUITS CHIMIQUES A L'EXPOSITION DE VIENNE.

Par M. E. Kopp.

(Traduit de l'allemand par M. Noelting, préparateur de chimie à l'École polytechnique fédérale de Zurich.)

Section I. — *Les produits chimiques par excellence trouvant un grand emploi dans les industries les plus diverses* (suite). (1)

La théorie de la formation de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb a été, dans ces derniers temps, mise un peu plus en lumière, surtout par les recherches de Weber, W. Hofmann, Winkler, Kuhlmann et Bode, et le résultat pratique a été une économie assez considérable d'acide nitrique ou de vapeurs nitreuses dans la fabrication de l'acide sulfurique.

On sait que toutes les chambres de plomb bien montées sont pourvues d'une tour ou colonne de Gay-Lussac, dans laquelle l'acide azoteux des gaz est retenu avant leur sortie par de l'acide sulfurique de 60 à 62 degrés, pour être plus tard remis en liberté dans le dénitrificateur et reconduit dans les chambres de plomb.

Malgré cela, il y a souvent des pertes inexplicables d'acide azoteux. Les études en question ont maintenant démontré qu'en présence d'un trop grand excès d'eau, ou d'un acide sulfurique de 50 degrés Baumé, ou de vapeurs d'eau trop abondantes, le bioxyde d'azote peut être réduit à l'état de protoxyde ou même à l'état d'azote libre qui est alors irrévocablement perdu. Cette réduction n'a plus lieu si l'acide sulfurique qui contient l'acide nitreux a une densité de 60 degrés Baumé.

Il est d'une grande utilité pour le fabricant d'avoir toujours dans le premier tambour, où la réaction entre l'acide sulfureux et les acides azotique et azoteux a lieu principalement, un acide de 60 degrés, et de faire arriver les vapeurs d'eau, non sans pression et en fort courant, mais bien à beaucoup d'endroits différents, et chaque fois seulement en petite quantité.

Pour la concentration de l'acide des chambres de plomb de 50 à 60 degrés et même 66 degrés, on a proposé un grand nombre de procédés dont quelques-uns contiennent des perfectionnements véritables. Autrefois on évaporait toujours l'acide à 50 degrés dans des bassins en plomb communiquant entre eux, sur feu direct, pour l'amener à 60 degrés. Dans quelques fabriques maintenant le liquide est évaporé par des flammes passant sur sa surface; dans d'autres, il est chauffé par des serpentins en plomb, dans lesquels passe de la vapeur à une pression de 3 atmosphères (135 degrés); dans d'autres, de l'air, chauffé à 150 degrés, est in-

(1) Voir *Moniteur scientifique*, mars 1874, p. 197.

soufflé à travers le liquide; dans d'autres enfin, l'acide tombe d'en haut dans une tour remplie avec des morceaux de quartz, tandis que d'en bas on insuffle de l'air surchauffé. Dans la section belge, M. Van Hemptinne exposa le projet d'un appareil pour concentrer l'acide sulfurique dans le vide. Les parois des bassins sont en plomb; pour les aider à résister à la pression de l'air extérieur, ils sont remplis de pierres. L'appareil nous semble trop compliqué et prend trop de place pour être employé avec succès dans l'industrie.

Les procédés suivants sont d'une bien plus grande importance pour la pratique :

1° La concentration de l'acide sulfurique dans des bassins en plomb, qui sont chauffés d'en bas par la chaleur perdue des fours à pyrites et du gaz sulfureux. Les bassins sont placés sur les fours, mais de telle sorte qu'ils n'en refroidissent pas trop fortement la voûte, ce qui gênerait beaucoup le grillage. L'acide faible de 50 degrés coule d'abord dans les bassins disdisposés sur le canal de l'acide sulfureux, et y arrive peu à peu à mesure qu'il s'échauffe et se concentre dans les bassins qui se trouvent au-dessus des fours.

Il est facile de démontrer par le calcul que la chaleur produite par le grillage des pyrites suffit pour amener tout l'acide de 50 degrés à l'état d'acide de 66 degrés qui en résulte.

2° Les tours de Glover. Ce sont des compartiments ou tours en plomb d'environ $7^m.50$ de hauteur et de $2^m.40$ de base de forme carrée, revêtus complétement de briques résistant au feu comme aux acides et remplis de couches régulières de briques, de morceaux de quartz ou de pierre à fusil, et à la partie supérieure de coke très-dur et très-dense, le tout reposant sur une voûte percée de trous. La tour est fermée de toutes parts et n'a que trois ouvertures en haut (dont deux servent à faire entrer de l'acide à 50 degrés et de l'acide à 60 degrés contenant de l'acide nitreux, la troisième à laisser repasser les gaz et les vapeurs qui s'échappent dans les chambres de plomb), et deux ouvertures au-dessous de la voûte (la plus grande laissant entrer les gaz sulfureux très-chauds, la plus petite laissant écouler l'acide).

L'acide à 60 degrés provenant de la tour Gay-Lussac, et contenant des vapeurs nitreuses, rencontre dans la tour de Glover de l'acide à 50 degrés qui l'étend et lui fait dégager immédiatement la majeure partie des vapeurs nitreuses en solution. Ces vapeurs sont alors reconduites dans les chambres de plomb, et celles qui restaient encore en solution sont complétement chassées quand le liquide se répand en mince filet sur le coke et les morceaux de quartz par le courant ascendant de l'acide sulfureux chaud provenant des fours. Le courant gazeux enlève en même temps à l'acide coulant en bas assez d'eau (qui naturellement est aussi amenée à l'état de vapeur dans les chambres) pour que, arrivant au bas de la tour, l'acide sulfurique possède une concentration suffisante pour pouvoir de nouveau servir dans l'appareil de Gay-Lussac ou pour décomposer le sel marin.

La tour de Glover simplifie sans contredit beaucoup la fabrication de l'acide sulfurique et réalise une assez grande économie en combustible. Mais le revers de la médaille ne doit pas non plus être passé sous silence. L'acide sulfureux, pour concentrer suffisamment l'acide sulfurique qu'il rencontre sur son passage, doit naturellement être encore très-chaud; il ne doit donc pas parcourir un long chemin avant son entrée dans la tour de Glover, et n'a pas le temps de déposer la poussière fine de pyrite qu'il emporte toujours des fours, ce qui rend la présence du fer dans l'acide sulfurique inévitable. Puis il est probable qu'une partie de l'acide nitreux est réduite par l'acide sulfureux chaud en présence de l'eau à l'état de protoxyde d'azote ou même d'azote qui sont ainsi perdus. Aussi quelques fabricants ne se servent de la tour de Glover que pour la concentration de l'acide sulfurique. Enfin l'appareil est coûteux à construire, et demande une surveillance attentive et de fréquentes réparations.

Les avantages de la tour de Glover sont cependant tels que de l'Angleterre elle s'est rapidement répandue sur le continent, et, dans plusieurs des fabriques les plus importantes, elles sont, ou bien déjà en marche, ou bien en voie de construction.

A propos de la concentration de l'acide sulfurique, on ne doit pas passer sous silence les perfectionnements adaptés aux vases ou alambics en platine que les deux fabricants les plus importants, Desmontis, Quenesson et Comp., à Paris, et Johnson Matthey et Comp., à Londres, ont montrés à Vienne. La forme du chapiteau et sa plus grande hauteur rendent la condensation de l'acide sulfurique faible plus parfaite; les réfrigérants en platine pour l'acide

bouillant de 66 degrés offrent une surface plus grande; les soudures sont effectuées avec du platine et non plus avec de l'or. Pour empêcher les parois de se brûler, si l'ouvrier, par inattention, ne laissait pas entrer assez d'acide, on a adapté à la branche du siphon emmenant l'acide sulfurique concentré en dehors de l'alambic un tube de platine qui plonge à quelques centimètres au-dessous du niveau de l'acide. Le niveau tombe-t-il au-dessous de ce tube, de la vapeur y entre, pénètre ainsi dans le siphon; celui-ci se désemplit et l'acide ne s'écoule plus de la cornue.

Remarquable est encore l'appareil de MM. Faure et Kessler, exposé dans la Galerie française, mais qui n'était représenté que par un dessin. Il a pour but d'opérer la concentration à 66 degrés d'une quantité très-considérable d'acide sulfurique de 60 degrés et même de 52 degrés Baumé, tout en réalisant une grande économie du précieux platine. Il consiste en un ou plusieurs bassins de platine, de forme aplatie, communiquant ensemble et qui sont chauffés par dessous au moyen d'un feu direct. La hauteur de la couche d'acide sulfurique à concentrer n'est que très-faible. Au-dessus des bassins de platine se trouve une petite chambre de plomb dont les parois extérieures sont refroidies par un courant d'eau froide. Les vapeurs aqueuses et acides provenant des bassins de platine s'y condensent et sont conduites au dehors par une rigole. L'acide sulfurique coule en courant continu de derrière en avant, et là il est continuellement enlevé à la concentration de 66 degrés, comme d'ordinaire, par un siphon. Un tel appareil, au prix de 25 à 30,000 francs, doit faire autant d'ouvrage qu'un alambic de la forme ordinaire d'une valeur de 100,000 francs.

Les industries du sulfate de soude, de l'acide chlorhydrique et du chlorure de chaux sont intimement liées à celle de l'acide sulfurique; des expériences très-importantes et des projets de perfectionnement très-pratiques ont été réalisés dans ces branches depuis 1867.

Pour ce qui concerne les appareils dans lesquels l'acide sulfurique agit sur le sel marin (les fours à sulfate), les cuvettes en fonte y remplacent de plus en plus celles en plomb, les moufles fermées, les calcines ouvertes, les charbons de terre, les cokes, les tours de coke, les bonbonnes dans la condensation de l'acide chlorhydrique. Partout on s'efforce à rendre cette condensation aussi complète que possible, non pas seulement pour empêcher l'influence funeste des vapeurs d'acide chlorhydrique sur la végétation des environs, mais aussi parce que, dans la régénération du soufre des marcs de soude, on a trouvé un emploi utile pour l'acide hydrochlorique même assez étendu.

Mentionnons encore qu'on prépare des quantités assez considérables de sulfate, tant avec les eaux-mères des marais salants (d'après le procédé de Balard perfectionné) que par la double décomposition, sous l'influence du froid, de solutions de sel marin et de kieserite (sulfate de magnésie). Aucun perfectionnement essentiel n'a été introduit dans la fabrication ordinaire du chlorure de chaux, mais nos connaissances sur la nature de ce corps ont été considérablement enrichies par les travaux intéressants de Kolb, Bobierre, Scheurer, Riebe et Calvert, et tout récemment de Goepner et Schorlemmer.

Le bioxyde de manganèse, nécessaire à la fabrication du chlorure de chaux, devenant de plus en plus rare, et son prix s'élevant en conséquence, sa régénération au moyen du chlorure de manganèse produit en de si grandes quantités a naturellement attiré beaucoup l'attention des chimistes technologistes. Les deux seuls procédés donnant quelque résultat et introduits dans la pratique en 1867 étaient, dans la grande usine de Tennant celui de Dunlop, et dans la saline de Dieuze celui de W. Hofmann. Le premier consiste, comme on le sait, à décomposer le chlorure de manganèse par le carbonate de chaux avec l'aide de vapeur d'eau à la pression de 3 ou 4 atmosphères, et à chauffer ensuite le carbonate de manganèse bien desséché à une température de 300 à 400 degrés; l'acide carbonique est ainsi chassé, et on obtient un bioxyde de 60 à 70 pour 100. D'après le second, on prépare du sulfure de manganèse par l'action réciproque du chlorure de manganèse, des résidus de chlore et des liqueurs jaunes persulfurées provenant du traitement des charrées de soude; par le grillage du sulfure de manganèse on obtient du gaz sulfureux, et comme résidu fixe du sesquioxyde et du sulfate de manganèse; on y ajoute du nitrate de soude et l'on chauffe le tout; il se forme alors un mélange de bioxyde de manganèse et de sulfate de soude, d'après l'équation :

$$SO^4Mn + 2(NO^5Na) = SO^4Na^2 + MnO^2 + 2NO^2,$$

tandis que des vapeurs nitreuses se dégagent et sont conduites dans les chambres de plomb. Enfin, en traitant la masse par l'eau, le sulfate de soude entre en solution et on obtient un bioxyde de manganèse pur. Les deux procédés présentaient chacun leurs difficultés. Celui de Dunlop est très-coûteux et la régénération n'est pas complète ; celui de Dieuze donne, à la vérité, un bioxyde pur, mais il est un peu compliqué. C'est pourquoi le procédé publié par Weldon, en 1868 et 1869, a eu beaucoup de succès et a déjà été introduit dans un grand nombre d'usines. Weldon sature les solutions acides de chlorure de manganèse brutes, d'abord par du carbonate de chaux en poudre qui sature l'acide hydrochlorique libre, précipite l'oxyde de fer, l'alumine et l'acide sulfurique (à l'état de sulfate de chaux). On ajoute alors à la liqueur claire et de couleur rose, soutirée par un siphon, assez de lait de chaux pour que tout le chlorure de manganèse soit décomposé avec formation de chlorure de calcium soluble et d'hydrate de protoxyde de manganèse blanc insoluble :

$$Cl^2\,Mn + Ca\,H^2\,O^2 = Cl^2\,Ca + Mn\,H^2\,O^2.$$

On laisse déposer l'hydrate de protoxyde de manganèse, on décante la majeure partie de la solution de chlorure de calcium, puis on jette le magma restant sur un filtre, pour le laisser égoutter et le laver avec un peu d'eau.

Sur le filtre commence déjà une absorption d'oxygène, qui fait passer peu à peu l'hydrate de protoxyde de manganèse à l'état d'hydrate de sesquioxyde :

$$2\,(Mn\,H^2\,O^2) + O = Mn^2\,O^3 + H^4\,O^2.$$

Mais là s'arrêterait l'oxydation, puisque, d'après M. Weldon, $Mn^2\,O^3$ est une combinaison de $Mn\,O^2 + Mn\,O$, c'est-à-dire du manganite manganeux. Pour qu'elle puisse continuer, il faut présenter à $Mn\,O^2$ une base plus puissante avec laquelle il puisse se combiner (par exemple, de la chaux) ; alors Mn O, mis en liberté à l'état d'hydrate et en présence du lait de chaux, absorbe à son tour de l'oxygène pour former également du manganite de chaux :

$$Mn\,O + Ca\,O + O = Mn\,O^2, Ca\,O.$$

A cet effet, l'on enlève la bouillie d'hydrate de protoxyde de manganèse du filtre, et l'on y ajoute autant de lait de chaux qu'on avait déjà employé ; on chauffe à 50-70 degrés et on fait passer par le magma semi liquide un courant d'air très-fort et finement distribué, jusqu'à ce que la couleur blanche soit passée au noir et que le protoxyde de manganèse se soit changé en une combinaison de bioxyde de manganèse et de chaux (manganite de chaux $Mn\,O^2\,Ca\,O$).

On laisse déposer alors et l'on décante autant que possible le liquide. Le résidu est employé alors pour la préparation du chlore servant à la fabrication du chlorure de chaux. Naturellement, une grande quantité d'acide chlorhydrique est inutilement absorbée par la chaux ; mais cette bouillie fine de manganite de chaux est attaquée avec bien plus de facilité que le bioxyde de manganèse naturel, et en réalité la dépense en acide chlorhydrique n'est, d'après Weldon, pas plus considérable que d'après la méthode ordinaire.

Une modification de ce procédé, proposée par Weldon lui-même est la substitution de la magnésie à la chaux. Au lieu de chlorure de calcium on obtient alors du chlorure de magnésium, qu'on ne laisse plus écouler, mais qu'on évapore à sec. Puis on le calcine en présence de vapeur d'eau surchauffée, et on le décompose ainsi en acide chlorhydrique et magnésie ; cette dernière rentre alors dans le cercle des opérations.

Un inconvénient du procédé Weldon est qu'il faut une quantité énorme d'air pour effectuer l'oxydation de l'hydrate manganeux ; puis la nature visqueuse et volumineuse du manganite de chaux régénéré, ainsi que le boursouflement qu'il présente par suite de son attaque rapide par l'acide chlorhydrique, nécessitent l'emploi de vases très-volumineux pour le dégagement du chlore. M. Fetzler, chimiste technologiste de Schaffhouse, avait exposé dans l'Exposition additionnelle suisse un échantillon de bioxyde de manganèse régénéré d'après un procédé particulier. Il précipite également la solution de chlorure manganeux purifiée, par un lait de chaux en excès, et débarrasse l'hydrate de protoxyde de manganèse du chlorure de calcium par des lavages à l'eau. Mais au lieu d'oxyder un magma liquide par l'air à froid, il expose la masse déjà à demi séchée et à demi oxydée par l'oxygène de l'atmosphère, à un courant d'air chauffé à une température assez élevée, et obtient ainsi une oxydation

plus rapide et plus complète, et un bioxyde régénéré compacte et pulvérulent, qu'on peut traiter dans les appareils à chlore ordinaires.

Dans une des séances du jury, M. Kuhlmann, de Lille, bien connu par les éminents services qu'il a rendus à la fois à la science et à l'industrie, communiqua, pour la régénération du bioxyde, une méthode également nouvelle et fondée sur des expériences exactes. Elle repose sur le fait que l'acide hypoazotique et les vapeurs nitreuses, en contact avec de l'hydrate de protoxyde de manganèse, le convertissent en nitrate, sans que, dans cette réaction, il se dégage du protoxyde d'azote ou de l'azote.

La réduction ne va jamais au delà du bioxyde, qui, on le sait, repasse, à l'air, à l'état d'acide hypoazotique. Ainsi, il est donné à l'industrie le moyen de transférer continuellement l'oxygène de l'air sur le protoxyde de manganèse. On procède de la façon suivante : le nitrate de manganèse, chauffé à 200 degrés, se décompose en bioxyde de manganèse et en vapeurs nitreuses; celles-ci, mélangées à une quantité d'air suffisante, sont mises en contact avec l'hydrate de protoxyde de manganèse, et produisent une nouvelle quantité de nitrate, qui, chauffé également à 200 degrés, donne du bioxyde et des vapeurs qu'on fait agir sur d'autre protoxyde, et ainsi de suite.

Tous ces procédés ont pour but de réduire à un minimum l'emploi du bioxyde de manganèse naturel. L'introduction générale du procédé de fabrication du chlore, proposé par Deacon en Angleterre, il y a trois ans, produirait dans l'industrie une révolution bien plus radicale, car l'emploi du bioxyde de manganèse serait, par là, complétement supprimé. Ce procédé (pour le développement pratique duquel, et son introduction dans l'industrie, M. Hurter, Schaffhouse, s'est acquis de grands mérites) est, en abrégé, le suivant : un mélange d'acide chlorhydrique et d'air chauffé à 370°-400 degrés dans des tubes en fonte, entre dans des appareils portés à la même température, et préservés autant que possible contre le refroidissement occasionné par le rayonnement de la chaleur. Ces appareils contiennent des boulettes en argile poreuses qui ont été d'abord imbibées avec une solution de sulfate de cuivre, puis soumises à un grillage modéré.

Dans ces conditions, l'oxygène de l'air réagit sur l'acide hydrochlorique pour donner naissance à du chlore et à de la vapeur d'eau : $H^2Cl^2 + O = H^2O + Cl^2$. En refroidissant à l'aide d'eau froide, la vapeur d'eau et l'acide chlorhydrique non altéré se condensent. Le chlore, encore humide, est desséché complétement en passant sur du chlorure de calcium fondu, ou mieux sur un acide sulfurique de 60 degrés, puis il est conduit dans les chambres contenant de l'hydrate de chaux, afin de s'y transformer en chlorure de chaux.

Les avantages de cet ingénieux procédé sont faciles à saisir. On n'a plus besoin de condenser l'acide chlorhydrique. Tel qu'il sort du four à sulfate, mélangé avec une quantité suffisante d'air, il entre dans l'appareil à boules d'argile; il en sort à l'état de chlore qui, desséché, est employé de suite à la fabrication du chlorure de chaux. Tout cela est clair, simple et très-économique.

On doit pourtant avouer que l'exécution pratique de ce procédé présente encore de très-grandes difficultés et demande aussi à être beaucoup perfectionnée. Il est difficile de maintenir l'air et l'acide chlorhydrique dans les justes proportions; la température doit être maintenue très-exactement; les appareils s'usent vite; la dessiccation des gaz et tout le procédé en général demande beaucoup de combustible; enfin la fabrication d'un chlorure de chaux d'un degré élevé, au moyen de chlore dilué par une si considérable quantité d'azote, présente aussi de grandes difficultés.

Quoique les industriels soient unanimes à reconnaître que le procedé Deacon réclame encore un développement ultérieur, ils sont aussi unanimes à penser qu'il est une des inventions les plus remarquables dans le champ de la grande industrie chimique, et que ses promoteurs Deacon et Hurter auraient bien dû recevoir à l'Exposition de Vienne la distinction et la récompense qu'ils méritaient.

Le cercle naturel des opérations d'une grande usine de produits chimiques nous mène naturellement de la fabrication du sulfate de soude à celle de la soude brute, du sel et des cristaux de soude, et enfin à la régénération du soufre, des résidus de soude et de chlore.

Dans la fabrication de la soude brute, les travaux de Scheurer, E. Kopp, P.-W. Hofmann

et Kolb, ont éclairé, sous le rapport scientifique, la nature des réactions, les causes de perte, la composition des produits intermédiaires et finaux; sous le rapport industriel, nous avons à noter les essais qu'on a faits en plusieurs endroits d'introduire dans les fours à soude ordinaires et dans les fours à sulfate le chauffage au gaz au moyen des générateurs et régénérateurs de Siemens, ou bien de les convertir pour épargner de la main-d'œuvre en fours rotatoires; l'introduction plus fréquente de tours à carbonisation ou d'appareils semblables, pour enlever aux solutions de soude brute leur causticité et pour provoquer en même temps la précipitation des composés sulfurés (sulfure de fer). Dans quelques usines qui fabriquent de l'hydrate de soude fondu au moyen des eaux-mères rouges du sel de soude, on effectue l'oxydation et la précipitation des composés sulfurés (sulfures de sodium et de fer), non plus par le nitrate de soude, mais par l'air atmosphérique qu'on fait passer à travers la soude caustique impure maintenue en fusion ignée. A Dieuze (Alsace-Lorraine), des quantités considérables de ces eaux-mères rouges sont transformées sans concentration préalable en soude caustique liquide blanche et de bel aspect, tout simplement par addition d'une certaine quantité de sulfate de plomb. Le sel double de sulfure de sodium et de fer, cause de la couleur rouge de ces eaux, est décomposé par le sulfate de plomb avec formation de sulfure de plomb et de sulfate de soude. Ces corps se précipitent du sein de la solution concentrée en même temps que le sulfure de fer, et, au bout de peu de temps, on peut décanter une solution de soude caustique parfaitement claire et d'un emploi utile dans bien des circonstances.

Dans l'utilisation des résidus de soude, il n'y a pas de perfectionnement important à noter depuis 1867, mais, en revanche, la régénération du soufre de ces résidus s'est pendant ce temps répandue beaucoup, tant en Angleterre que sur le continent.

Des milliers de tonnes de soufre sont regagnées et utilisées de cette façon. Comme la plus grande partie des résidus provient d'acide sulfurique fait à l'aide de pyrites, on peut dire avec raison que le cercle des opérations d'une usine de produits chimiques fabriquant le carbonate de soude d'après le procédé de Leblanc, est un moyen d'isoler des pyrites le soufre à l'état de liberté.

Ces résidus sont en général traités d'après une des trois méthodes suivantes :

1° Le procédé de Dieuze (résultat des travaux et des recherches de E. Kopp, P. W. Hofmann et P. Buquet), par lequel deux résidus nuisibles, les eaux acides contenant le chlorure manganeux impur, et les liqueurs alcalines fétides, résultant de l'oxysulfure de calcium, sont rendus inoffensifs l'un par l'autre, tandis qu'on gagne du soufre, du sulfure de manganèse et du sulfate de chaux brut.

Nous ne pouvons passer sous silence le fait curieux que l'usine de Dieuze, en Alsace-Lorraine, un des établissements les plus considérables de son genre et jouissant d'une réputation méritée dans le monde scientifique et industriel, a été complétement oubliée par le jury de la première section et n'a reçu aucune espèce de mention. La faute en est principalement au commissariat alsacien-lorrain, qui avait rangé toute l'Exposition de Dieuze dans le groupe I, auquel elle n'appartient qu'à son titre de saline, et qui avait négligé même de la mentionner dans le catalogue au groupe III.

2° Le procédé de Mond, d'après lequel les marcs de soude sont oxydés dans les bassins à dissolution mêmes par un courant d'air, et extraits après de nouveau par l'eau. Les solutions ainsi obtenues (contenant des polysulfures de sodium et des hyposulfites) sont, comme dans le procédé de Dieuze, traitées par l'acide chlorhydrique et laissent déposer le soufre.

3° Le procédé de Schaffner ou d'Aussig, dans lequel l'oxydation des résidus est provoquée par une longue exposition à l'air, et qui, pour le reste, ressemble beaucoup à celui de Mond.

Le soufre encore brut, obtenu d'après la seconde et la troisième méthode, est purifié généralement d'après un procédé ingénieux dû à M. Schaffner. Ce procédé est le suivant : Le soufre brut, précipité par l'acide hydrochlorique plus ou moins étendu, après avoir été rassemblé et égoutté sur filtres, renferme toujours, outre le soufre, une certaine quantité de sulfate de chaux, ainsi que du chlorure de calcium et de l'acide hydrochlorique mécaniquement adhérent, et souvent aussi une petite quantité de sulfure d'arsenic.

On l'introduit dans des chaudières fermées, conjointement avec un peu de charrée de soude (oxysulfure de calcium), et l'on y fait arriver de la vapeur d'eau à 3—4 atmosphères de pression. Bientôt la température s'élève au-dessus du point de fusion du soufre; celui-ci fond et se rassemble à la partie inférieure de la chaudière, d'où il peut être écoulé à l'état de soufre à peu près pur et moulé en bâtons. L'acide chlorhydrique est saturé par l'oxysulfure de calcium, ce qui empêche l'attaque des parois de la chaudière. Le sulfure d'arsenic se dissout dans le sulfure de calcium, donnant naissance à du sulfarsénite de calcium soluble. Ce sel, ainsi que le chlorure de calcium et le sulfate de chaux, constituent avec l'eau une masse liquide boueuse, qui surnage le soufre fondu et en est ainsi facilement séparée.

Depuis longtemps, d'ailleurs, les résidus ou charrées de soude ont servi à la fabrication de l'hyposulfite de soude, mais cela ne constituait pourtant pas un emploi en rapport avec la masse énorme fournie par l'industrie.

Mélangés avec une certaine quantité de sulfate de soude et abandonnés à l'action oxydante de l'air, ils fournissaient, au bout de quelque temps, beaucoup d'hyposulfite impur encore qu'on en extrayait par lévigation. D'une façon semblable, on peut extraire ce sel des eaux jaunes oxydées qui contiennent beaucoup d'hyposulfite de chaux.

Tous ces perfectionnements se rapportent exclusivement au procédé Leblanc, d'après lequel presque toute la soude était produite, jusqu'en 1867 (environ 550,000 tonnes en Europe). Une partie, bien petite en comparaison, mais représentant pourtant encore le chiffre respectable de 135,000 tonnes, était extraite de la cryolithe. A l'époque de l'Exposition de Paris, l'Allemagne avait cinq fabriques travaillant d'après ce procédé; mais, depuis que les États-Unis se sont assuré le monopole de la cryolithe groenlandaise (traitée maintenant à Pittsburg), ce minerai n'est plus en usage qu'au Danemark; dans l'usine de Hagemann et Fœrgensen, à Oeresund, près de Copenhague. Ces messieurs, qui exploitent 2,000 tonnes de cryolithe par an, en ajoutant une certaine quantité de spath fluor au mélange de craie et de cryolithe, ont réussi à porter le rendement en alumine de 13 à 18 pour 100, et celui en sel de soude de 60 à 70 pour 100.

En Allemagne, la bauxite (un minerai formé d'oxyde de fer et d'alumine) a remplacé la cryolithe dans quelques usines, mais plutôt dans le but de produire l'alumine que le sel de soude.

Non-seulement dans la section première, mais dans tout le jury du groupe III, la réapparition du procédé à l'ammoniaque, servant à changer directement le sel marin en sel de soude, appela sur lui, au plus haut degré, l'attention du jury.

Après des délibérations longues et minutieuses, on arriva à la conclusion, très-importante pour la grande industrie chimique, que ce procédé, dans sa forme actuelle, est réellement vital et qu'il menace de faire au procédé Leblanc une concurrence victorieuse.

Il repose sur un principe extrêmement simple. Une solution concentrée de sel marin est traitée par de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque. Dans le mélange, on fait passer de l'acide carbonique en excès, de façon qu'il se forme du bicarbonate d'ammoniaque qui se décompose avec le sel marin en bicarbonate de soude peu soluble et en chlorhydrate d'ammoniaque extrêmement soluble dans l'eau. Le bicarbonate est recueilli, lavé et chauffé; il se convertit en carbonate neutre ou sel de soude, tandis que la moitié de l'acide carbonique est remise en liberté et rentre dans l'opération. Le chlorhydrate d'ammoniaque des eaux-mères, chauffé avec de la chaux, régénère l'ammoniaque. Rien de plus simple et de plus rationnel à première vue; un beau sel de soude, sans causticité aucune, ne contenant ni sulfate, ni fer, ni alumine, ni silice, pas d'autre résidu que du chlorure de calcium; plus de fours à pyrite ni de chambres de plomb, de fours à sulfate et de tours à condensation; plus d'acide chlorhydrique en grand excès ou de résidus de soude encombrants. Comme le procédé s'applique directement à des solutions de sel concentrées, il offre aussi, sous ce rapport, un grand avantage sur le procédé Leblanc, qui demande la mise en œuvre de sel gemme ou de sel marin sec. Tous ces avantages ont été reconnus de prime abord; cependant, il a fallu trente ans au procédé à l'ammoniaque pour s'introduire réellement dans l'industrie. A cause de l'importance du sujet, quelques faits historiques et quelques détails sur la manière d'opérer trouveront leur place ici.

Déjà en 1838, Dyar, Hemmeng, Gray et Harrison prirent des brevets pour l'Angleterre. On se promettait, de la nouvelle méthode, de grands succès qui ne se réalisèrent pas du tout.

En 1854, Türch, à Nancy, et Schlœssing et Rolland reprirent des brevets.

En 1855, une société fut constituée à Paris pour exploiter le procédé de ces derniers, et une usine d'essai fut fondée à Puteaux, mais des conjonctures défavorables et les inconvénients provenant du monopole du sel rendirent le succès impossible, et la fabrication fut abandonnée en 1858.

Dans les années 1865-1867, E. Nicklès essaya en vain d'introduire dans les salines des environs de Nancy le procédé de Turck, perfectionné en quelques points.

A l'Exposition de 1867, on apprit que le procédé à l'ammoniaque avait été étudié de nouveau et perfectionné par Margueritte et de Sourdeval, à Paris, et par le fabricant de paraffine J. Young, et que la maison Solvay et Comp., à Couillet, en Belgique, fondée en 1865, avait déjà exposé alors de la soude fabriquée industriellement d'après ce procédé; mais elle n'obtint alors que la médaille de bronze. Maintenant, en 1873, elle occupe de cent à cent dix ouvriers et produit, par jour, 50,000 à 56,000 kilogrammes de sel de soude, c'est-à-dire environ 5,000 tonnes par an. Quelques autres établissements (en Russie, près de Kazan, et en Allemagne, à Schalke, près de Gelsenkirchen) préparent également la soude d'après ce procédé.

En outre, il se fonde en Angleterre (à Liverpool et à Preston), en Hongrie, près de Bâle, en Westphalie, en Thuringe, en France, près de Nancy (ce dernier établi par Solvay lui-même) des établissements dont quelques-uns seront très-grandioses.

Les principaux promoteurs du procédé ont été, dans ces derniers temps, MM. Solvay, Gerstenhœfer, à Freiberg, et Houigmann, à Aix-la-Chapelle.

Les principales difficultés à surmonter sont les suivantes :

1° D'éviter autant que possible les pertes d'ammoniaque. On y arrive en adaptant aux appareils qui dégagent du carbonate ou de l'ammoniaque caustique des récipients contenant des acides étendus.

2° De produire l'acide carbonique aussi pur et à aussi bon marché que possible. On l'obtient par la combustion complète de coke; la chaleur des gaz sert en même temps pour décomposer du calcaire ou de la colomite, ce qui, d'un côté, porte à 20 pour 100 la teneur en acide carbonique de l'air aspiré par une pompe puissante et, de l'autre, produit la chaux vive (avec ou sans magnésie) nécessaire à cette industrie.

3° D'offrir l'acide carbonique au mélange d'eau salée et d'ammoniaque dans les conditions les plus favorables à l'absorption. (On emploie des appareils comme ceux qui, dans les fabriques de sucre de betteraves servent à la carbonatation du jus après sa défécation par la chaux, ou bien, comme chez Solvay, des tours contenant de nombreuses plaques percées comme des cribles, dans lesquelles le mélange coule de haut en bas en sens opposé à l'acide carbonique.

4° De séparer autant que possible le bicarbonate de soude précipité des eaux-mères adhérentes. On y parvient en le traitant dans des machines centrifuges et en le lavant avec une solution pure et froide de bicarbonate.

5° D'employer de la façon la plus avantageuse le combustible, dont il faut une grande quantité pour porter à l'ébullition des masses de liquide si considérables. C'est là un des points principaux; on y arrive par une disposition convenable et un arrangement rationnel des appareils.

Le procédé Solvay a été breveté, en France, le 5 mars 1872, sous le nom Boulouvard, à Marseille, n° 94213. Le contenu du brevet est essentiellement le suivant : on sature une solution contenant 9.25 à 9.5 pour 100 d'ammoniaque caustique complétement avec du sel marin, et on obtient ainsi un liquide renfermant des quantités équivalentes de chlorure de sodium et d'ammoniaque. On introduit dans la solution, à froid, de l'acide carbonique jusqu'à saturation; il se précipite du bicarbonate de soude qu'on sépare du liquide et qu'on lave avec de l'eau ou mieux avec une solution de bicarbonate de soude pur. On grille alors le sel pour le transformer en carbonate neutre ou sel de soude. Le liquide du sein duquel le

bicarbonate s'est séparé est porté à l'ébullition, où il laisse dégager du carbonate d'ammoniaque; puis il est additionné de chaux et soumis à la distillation. Le carbonate et l'ammoniaque libre sont condensés de la façon ordinaire; l'acide carbonique nécessaire s'obtient par l'action de la vapeur d'eau sur du calcaire à chaud. Le brevet décrit, en outre, les appareils nécessaires pour les différentes opérations.

D'après Solvay, on ne perdrait pendant la production de 100 kilogrammes de sel de soude que 1 kilogramme de sel ammoniac.

Voici encore quelques détails sur la fabrication.

D'après Schlœssing et Rolland, on emploierait, pour obtenir 100 kilogrammes de carbonate de soude sec avec un sel de soude :

Sel marin.....	180	kilogrammes	ou 557 litres de solution saturée de sel.
Calcaire.....	135	—	
Ammoniaque.....	32	—	(dont 2 à 3 pour 100 sont perdus).
Charbon de terre.....	129	—	
Coke.....	72	—	

D'après des données nouvelles, il faudrait, pour 100 kilogrammes de sel de soude à 90 pour 100 :

250	kilogrammes	de charbon de terre.
50	—	de coke.
200	—	de sel.
100	—	de calcaire.
10	—	d'acide sulfurique de 50 degrés pour condenser l'ammoniaque.
2-3	—	de sulfate d'ammoniaque qui sont perdus.

En outre, 4 francs de main-d'œuvre et 1 fr. 25 c. de frais généraux. Avec cela, on peut calculer approximativement le prix de revient des 100 kilogrammes de sel de soude pour les différentes localités.

Au nombre des grandes industries chimiques, doivent être rangées aussi, à cause de leur importance croissante de jour en jour dans ces derniers temps, deux industries qui, bien que tout à fait indépendantes l'une de l'autre, ont cependant bien des rapports entre elles ; nous voulons parler de la fabrication des phosphates acides de chaux et du traitement des sels potassiques de Stassfurt.

Les deux réunies forment la base de l'industrie des engrais artificiels si importants pour l'agriculture.

La préparation du phosphate acide de chaux ou superphosphate est une des annexes les plus naturelles de la fabrication de l'acide sulfurique. Les données statistiques prouvent de combien son importance s'est accrue dans les six dernières années. En Allemagne, par exemple, la production monta de 1,000 tonnes, en 1867, à 68,500 tonnes, en 1872.

Autrefois, on extrayait le phosphate acide principalement de la farine d'os, du charbon animal devenu inapte à d'autres usages, des cendres d'os et du phosphate de chaux qui se précipite comme produit secondaire dans la fabrication de la colle forte. Maintenant, de beaucoup la majeure quantité provient des coprolithes et des phosphorites (de la Norvège, de l'Espagne, de la Westphalie et des Ardennes), et des sortes de guano riches en acide phosphorique, tel que celui de Backer et de Sombrero. Les modes de préparation, qui ont été perfectionnés sous beaucoup de points, diffèrent selon la nature et la composition de la matière première et sont, en général, assez simples.

L'industrie de la potasse, à Stassfurt et à Léopoldshall, a pour matière les gisements puissants des sels potassiques (kalisalze). Dans le pavillon de l'industrie monticole allemande se trouvaient des échantillons magnifiques de sylvine, de boracite, de carnallite, de cainite, de tachhydrite, d'astrachanite et de sel gemme, provenant de Stassfurt; des exemplaires semblables venant de Kaluez étaient exposés dans le transept oriental de l'Exposition autrichienne.

En 1860, on commença sur le territoire prussien à exploiter, par les procédés miniers, les sels potassiques à Stassfurt; en 1861, le docteur Franck fonda la première usine pour la fabrication du chlorure de potassium et des engrais potassifères, et opéra sur 236,165 tonnes.

En 1862, la saline Léopoldshall, appartenant au grand-duché d'Anhalt, fut fondée et les deux établissements traitaient 20,400 tonnes de sels potassiques dans quatre usines.

En 1867, seize usines mirent en œuvre	.....	167.500	tonnes.
1870, vingt et une —	.....	312.200	—
1871, vingt-cinq —	.....	403.200	—
1872, trente-trois —	.....	514.200	—

Dans ces trente-trois usines, qui occupent onze cents mineurs et environ trois mille ouvriers, se trouvent cent vingt chaudières et machines à vapeur représentant ensemble une force de 1,500 chevaux.

On produisit 50,000 tonnes de chlorure de potassium à 80, 90 et jusqu'à 98 pour 100; 62,500 tonnes d'engrais potassiques mélangés de sel marin et de sulfate de magnésie, 2,500 tonnes de sulfate et de carbonate de potasse, 12,500 tonnes de sulfate de magnésie ou de kieserite, 6,500 tonnes de chlorure de magnésium cristallisé ou fondu, 7,500 tonnes de sulfate de soude, environ 20,000 kilogrammes d'acide borique extrait de la boracite, et 350 kilogrammes de brome extrait des eaux-mères. Environ 70 pour 100 de ces produits furent exportés.

En 1870, on découvrit, à Kalusz (dans la Galicie orientale), un gisement potassique semblable à celui de Stassfurt; de très-grandes espérances se fondèrent sur cette trouvaille, mais elles n'ont été qu'en partie réalisées. A Kalusz, on trouve principalement la sylvine (chlorure de potassium) et la kainite (mélange de sulfate de potasse et de magnésie et de chlorure de magnésium). Par des lévigations systématiques et des cristallisations, ce premier fournit facilement un chlorure de potassium très-pur (de 90 à 98 pour 100).

L'Exposition de Vienne a encore fait connaître un autre gisement de sels de potasse auquel il est peut-être réservé, dans l'avenir, un rôle important.

La Geological Survey, de Calcutta, dans les Indes orientales, avait exposé de la sylvine et de la kieserite trouvées dans les gisements salins du Peudschab septentrional, à Mago, dans des circonstances telles qu'on peut en conclure l'existence de gisements de potasse ne restant sous aucun rapport en arrière de ceux de Stassfurt.

Quoique les prix des sels de potasse soient tombés aujourd'hui au-dessous de la moitié de ce qu'ils étaient autrefois, on extrait cependant encore la potasse du suint des laines, des mélasses et des lies de mélasse; naturellement, ces méthodes ont perdu beaucoup de leur importance. Il faut espérer, dans tous les cas, que les gisements naturels de potasse mettront fin, tôt ou tard, au procédé barbare d'incendier des forêts dans le seul but d'extraire la potasse des cendres.

Pour ce qui concerne les autres produits chimiques appartenant encore à la section première, leur fabrication n'a pas donné lieu, depuis 1867, à des perfectionnements ou à des découvertes saillantes. Nous mentionnerons ce qu'il y a, sous ce rapport, de plus important lors de la description des Expositions des différents pays.

(*La suite à la prochaine livraison.*)

SUR UNE MÉTHODE AYANT POUR BUT LE RAFFINAGE DE LA FONTE DE FER

ET SA TRANSFORMATION EN FER OU EN ACIER.

Par Sir François-Charles Knowles, F. R. S.

Traduit pour le *Moniteur scientifique* par M. N. Gremet.

Cette méthode, définie d'une manière générale, a pour objet le raffinage ou la purification de la fonte de fer; l'élimination du soufre et du phosphore qu'elle peut contenir; sa transformation en fer ou en acier de diverses qualités, suivant la nature de la matière première, avec une augmentation dans le rendement par tonne de métal traité.

Le four à puddler ordinaire est en même temps un producteur de gaz et un appareil d'af-

finage. D'une construction simple, n'exigeant aucun pouvoir moteur, il permet, en outre, l'application facile du travail manuel dans toutes les opérations que comprend le procédé pour lequel il a été inventé. Toutefois, en étudiant ces opérations d'une manière plus approfondie, on reconnaît que les avantages indiqués précédemment sont plus apparents que réels. La production des gaz engendrés dépend de leur propre combustion et la majeure partie de la chaleur développée sert à chauffer la cheminée, à créer le tirage, puis va se perdre dans l'atmosphère. La portion de chaleur utilisée l'est avec un grand désavantage et grâce à un travail manuel des plus pénibles; l'action oxydante de l'air chauffé, sur les impuretés et le carbone du métal, est discontinue et incertaine; de plus, elle entraîne l'*inutile* oxydation d'une quantité notable de métal.

La flamme chauffante et les réactifs n'agissent que sur la surface du bain métallique. Cette surface est, d'ailleurs, protégée par une couche de scorie liquide, d'une chaleur spécifique considérable, toutes les fois qu'on ne la met pas à nu à l'aide du *rabble;* et les réactifs se trouvent dilués ou décomposés par cette scorie. Ces désavantages deviennent d'autant plus sensibles que les agents autres que l'air sont en plus grande proportion.

Le présent Mémoire a pour but d'indiquer une méthode exempte de ces pertes de chaleur et de matière qu'on constate non-seulement dans le puddlage, mais encore dans des méthodes d'origine plus récente.

Les moyens adoptés sont :

1° La séparation aussi complète que possible du procédé de chauffage et du procédé chimique.

2° La production assurée d'une scorie très-basique ne contenant pas plus de 30 pour 100 de silice, en se servant d'appareils *affineurs* ou *convertisseurs* dans la construction desquels cet acide n'entre pas.

3° L'emploi de soude caustique, concurremment avec de l'oxyde de fer riche et pur, pour l'élimination du soufre et du phosphore.

4° L'usage de nitrate ou de permanganate de soude dans le cas où, traitant une fonte pure, l'on veut obtenir du fer ou de l'acier de qualité supérieure.

La source de chaleur employée est la combustion complète d'un mélange en proportion convenable de gaz oxyde de carbone et d'air chauffé à 500 degrés. Le métal est d'abord fondu dans un cubilot avec de l'anthracite ou du coke pur et dense. Les gaz résultants sont rassemblés, débarrassés de l'acide carbonique qu'ils peuvent contenir et enrichis en oxyde de carbone, produit économiquement, jusqu'à présenter la composition 70 à 80 de CO pour 30 à 20 d'azote. On les emploie alors à l'usage auquel on les destine.

Dans le cas où l'on aurait besoin d'une température plus élevée, où l'on voudrait traiter une grande quantité de métal, obtenir un résultat plus rapide, l'on se servirait d'oxyde de carbone pur, préparé économiquement pour cet usage, et le mélange gazeux dont il est parlé plus haut serait utilisé pour chauffer les *retortes*.

La chaleur développée dans la combustion de l'oxyde de carbone pur est d'au moins 2.979° centigrades; avec le mélange gazeux, la température s'élève à 2.500 degrés et même au-dessus. On ne tient compte, dans ce résultat, ni de la chaleur (500 degrés) de l'air, ni de la pression du gaz, comme il est aisé de le calculer à l'aide des données relatives aux diverses expériences.

Les gaz employés, dans l'un et l'autre cas, sont mélangés dans le condenseur avec la quantité d'air chaud strictement nécessaire à les convertir en acide carbonique. On lance ce mélange dans la masse métallique en fusion par des ouvertures pratiquées, à cet effet, à la base de la sole. On obtient, par la combustion, une flamme neutre; et le gaz acide carbonique produit, ainsi que l'azote de l'air, s'échappant avec force de dessous le métal et dans toutes les directions, favorisé par la densité naturellement moindre des parties les plus chaudes de la matière en fusion, agite, remue, mélange toute la masse et en amène toutes les parties en contact avec les réactifs employés; agissant, en un mot, comme pourrait le faire un ouvrier puddleur. Le fer peut être *mis en loupes* au moyen d'une simple machine. Le courant de gaz est poussé, comme dans le procédé Bessemer, par une force motrice de 250 à 300 chevaux-vapeur, adaptée à un système de pompes aspirantes et foulantes; et le mélange

gazeux entre dans le bain à une pression d'environ 1.2 atmosphère. Il résulte de là que, dans la pratique, il y a une insufflation de 1 mètre cube environ, soit un peu moins de 35.5 pieds cubes de gaz par seconde.

Les gaz sont rassemblés dans des gazomètres, l'air chaud dans l'appareil ordinaire. Les robinets des tuyaux principaux sont munis d'une graduation de manière à pouvoir faire passer dans le condenseur des volumes de gaz déterminés et sous une pression donnée.

L'oxyde de carbone étant ainsi brûlé *avec une flamme neutre*, l'acide carbonique résultant et le gaz azote qui l'accompagne quittent la surface du bain avec une température de 2.150° centigrades. Cette quantité considérable de calorique peut être facilement utilisée. Si l'on fait passer ce mélange gazeux dans une cornue remplie d'anthracite ou de coke, l'acide carbonique prendra un deuxième équivalent de carbone et 1 volume produira 2 volumes d'oxyde de carbone, lequel absorbera 2.400 unités de chaleur par kilogramme, la quantité d'azote restant invariable. Un calcul donné ci-après établit que le gaz résultant contient environ 47 pour 100 d'oxyde de carbone. Si, après une seconde combustion, on répète cette conversion de CO^2 en CO, la proportion de CO, dans le mélange, ne sera plus que 39 pour 100 ; elle ira en décroissant jusqu'à ce que l'on arrive à 34 pour 100, proportion que contiennent les gaz du cubilot.

Le gaz acide carbonique est ainsi employé comme une bête de somme économique pour porter le combustible à sa destination. Les gaz convertis peuvent être d'abord utilisés à chauffer les *retortes* pour passer ensuite dans les tuyaux des bouilleurs, lesquels, avec une bonne direction, doivent être chauffés sans aucun autre combustible. (On peut, si on y trouve quelque avantage, débarrasser l'azote de l'acide carbonique avec lequel il est mélangé, et le faire servir alors à la préparation économique des cyanures.)

De ce qui précède, il ressort clairement, le degré de température obtenu étant très-considérable, que tout le succès du procédé, au point de vue chimique et physique, dépend de la manière dont les fourneaux résisteront à l'action destructive de cette chaleur très-intense et des agents chimiques employés. La question de son succès commercial sera considérée plus tard.

Afin d'obtenir des appareils pouvant résister aux causes de destruction indiquées plus haut, on les construit de pièces de métal fondu, disposées de telle sorte que les tuyères font corps avec elles. En fait, ces tuyères sont percées dans les pièces elles-mêmes et les ouvertures sont dirigées de manière à se rencontrer à la base même de la sole. Le tout est recouvert par une enveloppe formée de plaques de fonte, solidement rivées les unes aux autres et conditionnées de telle sorte qu'il n'y ait pas à craindre, en cas de fracture, l'accès de l'eau sur la fonte en fusion. L'appareil tout entier est disposé dans une citerne de fer où l'on entretient constamment un courant d'eau froide réglé de manière à prévenir la fusion de la sole ou des parois du fourneau.

Afin d'empêcher la corrosion de l'intérieur de l'appareil par les agents chimiques, on forme une pâte de protoxyde de fer, aussi pur que possible, ou de protoxyde de manganèse, ou d'émeri de Naxos, de bauxite (minéral d'où l'on retire, en France, l'aluminium), à laquelle on ajoute une petite quantité de soude caustique. On revêt les parois du fourneau de couches minces de cette pâte et, lorsqu'elles sont un peu sèches, on les amène à l'état de fusion pâteuse en les chauffant avec la flamme des gaz. On obtient ainsi un revêtement bien cohérent, une sorte de demi-émail d'une solidité assez considérable. Le meilleur émeri de Naxos est coté 12 livres sterling (300 francs) par tonne à l'état brut. Ce revêtement est très-lentement fusible quand la soude n'est pas en excès (une raison d'économie préviendra son emploi en trop grande quantité) ; il dure fort longtemps et n'occasionne qu'une dépense insignifiante par tonne de métal. D'ailleurs, lorsqu'il fond, comme il est très-basique, il améliore la scorie ; il a, en outre, l'avantage d'être très-mauvais conducteur de la chaleur. Sa basicité est d'une grande importance. Le baron Grunner dit, en effet, dans son dernier Mémoire : *Etudes sur l'acier et le procédé Heaton* (Dunod, Paris), qu'il considère comme une condition *sine qua non* pour l'élimination du phosphore, que le *maximum* de silice soit de 30 pour 100 dans la scorie, et il cite, à l'appui de son opinion, les analyses des seules scories dans lesquelles Berthier ait trouvé de l'acide phosphorique.

En nous astreignant à remplir ces conditions, nous avons pu obtenir, du premier coup, des barres de fer ou d'acier de bonne qualité des minerais de fer oolitiques de Cleveland, du Northamptosnhire, du Lincolnshire, de la Belgique et du nord de la France.

Il nous reste maintênant à examiner la valeur, au point de vue industriel, des divers réactifs : soude caustique, oxydes riches de fer ou de manganèse. Comme le premier est très-coûteux, on doit éviter avec soin de l'employer sans nécessité. Si le métal traité contient beaucoup de silicium, provenant soit du minerai lui-même, soit des rigoles dans lesquelles on coule la fonte, on devra lui faire subir un affinage préalable avec du protoxyde de fer, de l'hématite rouge, si c'est possible (variété abondante dans le Devonshire et le pays de Cornouailles), ne contenant, comme gangue, que du carbonate de chaux. Lorsqu'on a ainsi expulsé la majeure partie de la silice et beaucoup de phosphore, la scorie étant enlevée, on traite le métal avec de la soude caustique et du protoxyde de fer exempt de silice. Les minerais calcinés de fer spathique manganifère, les minerais de fer spathique pur calcinés et additionnés de 10 pour 100 d'oxyde de manganèse, l'oxyde magnétique riche et pur, l'isérine surtout, laquelle contient environ 10 pour 100 d'oxyde de titane, tels sont les agents chimiques dont on pourra se servir avec le plus d'avantages.

Il est inutile de faire remarquer la supériorité, au point de vue chimique, de ces divers agents sur ceux employés ordinairement. Y a-t-il lieu, en effet, d'établir une comparaison entre le rôle d'agents chimiques d'épuration, exempts des matières à éliminer, et celui de scories chargées de ces impuretés?

Mais il n'est pas besoin de s'appuyer sur les affinités chimiques pour démontrer l'efficacité du procédé; l'expérience suivante est suffisamment concluante à cet égard.

On traita un échantillon de fonte avec un mélange d'oxyde de fer, de soude caustique et de nitrate de soude, en même temps, dans le four à puddler ordinaire et dans le four de Heaton. Feu le professeur Miller, F. R. S., et le baron Grunner, ayant analysé les scories, trouvèrent que celles du four Heaton contenaient du phosphate de soude, tandis que le métal avait perdu 80 pour 100 de son phosphore. En présence de l'alcali, le phosphore s'était combiné avec l'oxygène à l'état naissant, produit par la décomposition du nitrate de soude. La chimie présente beaucoup de phénomènes analogues. En outre, l'on trouva dans le métal du sodium libre, et le professeur Miller ainsi que le baron Grunner affirment que ce sodium, dans les traitements ultérieurs qu'on fait subir à la fonte, forme, avec les résidus de phosphore, des composés volatils et permet ainsi d'obtenir des produits d'une très-grande pureté.

La qualité du métal obtenu par l'auteur, à Flint, à l'aide de nitrate de soude après un traitement préalable avec peroxyde de fer, bauxite et chaux, était véritablement extraordinaire; d'autant plus que le métal traité n'était rien autre chose qu'un mélange formé de 3 parties de déchets de fer pour 1 partie de fonte grise provenant de peroxyde de fer brun hydraté (fer spathique décomposé). Des tiges à rivets, fabriquées avec ce métal, furent essayées dans la manufacture de Portsmouth-Dockyard. On reconnut qu'ils valaient au moins les meilleurs fers à rivets de Lawmoor ou de Bowling. L'auteur a conservé de ce fer et d'un autre, préparé avec des minerais oolitiques, sans mélange, des échantillons qui parlent d'eux-mêmes.

Le fourneau, dans lequel on fond l'acier ou le fer homogène, est fait d'une ou deux pièces; il est revêtu extérieurement d'une *enveloppe-chaudière* et recouvert intérieurement d'une sorte d'émail semblable à celui déjà décrit. Il est mobile et l'on peut, à l'aide d'une grue, lui imprimer un déplacement soit vertical soit latéral, selon que l'exigent les diverses opérations que l'on veut exécuter. Les tuyères sont percées dans ses flancs et communiquent avec une ouverture située à la base de sa partie hémisphérique ou *hémiovoïdale*. Le tout, comme dans le cas du fourneau d'affinage, est solidement assujetti dans une citerne où circule un courant d'eau froide. La coulée peut être convenablement faite au travers des tuyères elles-mêmes, et l'acier est reçu dans des moules comme dans le procédé Bessemer.

L'usure de ce fourneau, comparée à celle des fourneaux ordinairement en usage, est peu considérable et permet de réaliser une économie très-notable. Cette usure, en effet, se réduit à la couche supérieure de l'émail qui, dans chaque chauffe, devient légèrement visqueux.

Tel est, dans son ensemble, le procédé très-simple dont la description fait l'objet de ce Mémoire.

Faut-il plus de chaleur pour produire le pouvoir mécanique de ce procédé qu'il ne s'en perd par la cheminée des fourneaux à puddler ordinaires ou que n'en exigerait tout autre système possible de puddlage mécanique? Telle est la double question qu'en terminant nous soumettons à l'appréciation du lecteur.

Il nous reste maintenant à développer les calculs qui donnent les quantités de gaz employées, leurs températures de combustion, leur *pouvoir calorifique effectif*, la dépense qu'entraîne leur production; enfin, le prix de revient d'une tonne de métal obtenue par ce mode de traitement.

1° Pour calculer la composition des gaz du cubilot, supposons que le traitement d'une tonne de métal exige environ $3^{cwt}.5$ (1) de coke ou d'anthracite et représentons par w^1 le poids de carbone contenu dans ce combustible $\left(\text{poids qui varie, pour l'anthracite, entre } \frac{91}{100}\right.$ et $\left.\frac{98}{100}\right)$; l'oxygène nécessaire pour transformer ce carbone en oxyde de carbone sera représenté par :

$$\frac{8\,w^1}{6} = \frac{4\,w^1}{3};$$

D'ailleurs, comme cet oxygène est enlevé à l'air, il est entré, en même temps, dans la coupole une quantité d'azote égale à :

$$\frac{77}{23} \times \frac{4\,w^1}{3};$$

Le poids total des gaz du cubilot est donc :

$$\left(w^1 + \frac{4\,w^1}{3}\right) + \frac{4}{3} \times \frac{77}{23} \times w^1$$

et leur richesse en oxyde de carbone :

$$\frac{\frac{7\,w^1}{3}}{\frac{7\,w^1}{3} + \frac{4}{3} \times \frac{77\,w^1}{23}} = \frac{7\,w^1}{7\,w^1 + \frac{4 \times 77\,w^1}{23}} = \frac{1}{1 + \frac{44}{23}} = \frac{23}{67} = 0.3432$$

soit 34.32 pour 100.

2° Le gaz du cubilot de gaz étant donné, quelle proportion d'oxyde de carbone devra-t-on y ajouter pour obtenir un mélange gazeux renfermant 75 pour 100 d'oxyde de carbone et 25 pour 100 d'azote?

Appelons C le poids des gaz du cubilot :

$$C = \frac{7\,w^1}{3} + \frac{4}{3} \times \frac{77\,w^1}{23}$$

et soit x le poids d'oxyde de carbone cherché.

D'après les conditions de la question, nous devons avoir :

$$\frac{34.32}{100}\,C + \frac{100}{100}\,x = \frac{75}{100}\left(C + x\right)$$

de cette égalité, nous tirons :

$$x = 1.627\,C \quad \text{et} \quad x + C = 2.627\,C$$

On trouve, d'ailleurs, facilement :

$$\frac{7\,w^1}{3} = 7^{cwt}.6766 \quad \text{et} \quad \frac{4}{3} \times \frac{77\,w^1}{23} = 14^{cwt}.6851$$

ce qui donne, pour la valeur de C et de $x + C$

$$C = 22^{cwt}.3620 \quad \text{et} \quad x + C = 58^{cwt}.745$$

---

(1) Le signe cwt représente le *hundredweight*, ou quintal anglais; ce poids est de 112 livres anglaises, et comme la livre anglaise pèse $453^{gr}.59$, il suit que le quintal anglais vaut $50^{k}.80$. La tonne, qui est de 20 quintaux, est donc de $1016^{k}.048$. *(Trad.)*

Ainsi donc, l'oxyde de carbone à notre disposition est égal à $58^{cwt}.745 \times 0.75$, soit 2 tonnes 4^{cwt}, lorsque nous avons ajouté aux gaz du cubilot une quantité $x = 36^{cwt}.383$ de CO.

3° Pour déterminer la température de combustion de ces gaz, leur température initiale et celle de l'air étant 500 degrés, nos données sont les suivantes :

1 kilogramme d'oxyde de carbone, en brûlant, développe 2400 unités de chaleur ou calories, et les produits de la combustion sont de l'acide carbonique et de l'azote.

La chaleur spécifique de l'acide carbonique est 0.216; celle de l'azote 0.244.

Le mélange gazeux contient $\frac{3}{4}$ de kilogramme d'oxyde de carbone et $\frac{1}{4}$ de kilogramme d'azote.

$$\left(\frac{75}{100} \text{ de CO} \quad \text{et} \quad \frac{25}{100} \text{ Az}\right)$$

Nous arriverons, d'ailleurs, au même résultat, soit que nous supposions que l'oxyde de carbone, l'oxygène et l'azote sont chauffés à 500 degrés, soit que nous reportions cette élévation de température sur les produits de la combustion, oxyde de carbone et azote.

1 kilogramme de CO développant, en brûlant, 2.400 calories, $\frac{3}{4}$ de kilogramme developpent :

$$2.400 \text{ calories} \times \frac{3}{4} = 1.800 \text{ calories.}$$

Pour brûler $\frac{3}{4}$ de kilogramme d'oxyde de carbone, il faut $\frac{8^k}{14} \times \frac{3}{4} = \frac{3}{7}$, de kilogramme d'oxygène, et l'on obtient $\frac{33}{28}$ de kilogramme d'acide carbonique.

Mais l'air qui a fourni l'oxygène a apporté en même temps

$$\frac{3^k}{7} \times \frac{77}{23} = \frac{33}{23} \text{ de kilogramme d'azote,}$$

de sorte que la quantité totale d'azote du mélange est :

$$\left(\frac{1}{4} + \frac{33}{23}\right) \text{ kilogrammes} = \frac{155}{92} \text{ kilogrammes.}$$

Les quantités de chaleur nécessaires pour élever de 1 degré $\frac{33}{28}$ kilogrammes d'acide carbonique et $\frac{155}{92}$ kilogrammes d'azote sont, respectivement :

$$0.216 \times \frac{33}{28} = 0.2546$$

$$0.244 \times \frac{155}{92} = 0.4110$$

$$\text{Total.....} \quad 0.6656$$

soit pour (t degrés — 500 degrés), température finale des produits CO^2 et Az, une quantité de chaleur égale à :

$$0.6656 \times (t \text{ degrés} - 500 \text{ degrés})$$

Mais cette chaleur est celle développée par la combustion de CO; nous avons donc :

$$0.6656 \times (t \text{ degrés} - 500 \text{ degrés}) = 1800 \text{ calories}$$

d'où nous tirons pour la valeur de t degrés :

$$t \text{ degrés} = \frac{1800 + 500 \times 0.6656}{6656} = \frac{1800.328}{0.6656} = 2709° \text{ centigrades}$$

(L'effet de la compression n'est pas compris dans ce résultat.)

Bunsen indique 3.042° centigrades comme la température de combustion de l'oxyde de carbone pur; nous trouverions avec nos données 2.979° centigrades.

Le gaz résultant de la conversion en oxyde de carbone de l'acide carbonique contenu dans les produits ci-dessus, gaz renfermant 47.09 pour 100 d'oxyde de carbone, possède une température de 2.221° centigrades, indépendamment de sa température initiale.

Le gaz du cubilot donne 1.900° centigrades environ ; cette température est évidemment plus que suffisante pour chauffer soit l'air, soit les retortes ou cornues.

4° L'oxyde de carbone entrant dans le mélange pour $\frac{75}{100}$ et l'azote pour $\frac{25}{100}$, si nous représentons le premier par w^1, le second le sera par $\frac{w^1}{3}$ et la composition du mélange par $w^1 + \frac{w^1}{3}$.

L'oxygène nécessaire pour brûler complétement ce gaz est égal à :

$$\frac{8\,w^1}{14} = \frac{4\,w^1}{7}$$

Première combustion. — L'acide carbonique obtenu est représenté par :

$$w^1 + \frac{4\,w^1}{7} = \frac{11\,w^1}{7}$$

et l'azote amené par l'air qui a fourni $\frac{4\,w^1}{7}$ d'oxygène par :

$$\frac{4\,w^1}{7} \times \frac{77}{23} = \frac{44\,w^1}{23}$$

l'azote total est donc :

$$\frac{w^1}{3} + \frac{44\,w^1}{23}$$

Première conversion. — En faisant passer l'acide carbonique sur de l'anthracite ou du coke, on le transforme en oxyde de carbone.

Pour transformer $\frac{11\,w^1}{7}$ de CO^2 en CO, il faut une quantité de carbone égale à :

$$\frac{6}{22} \times \frac{11\,w^1}{7}$$

On obtient :

$$\frac{11\,w^1}{7} + \frac{6}{22} \times \frac{11\,w^1}{7} = \frac{11\,w^1}{7}\left(1 + \frac{6}{22}\right) = \frac{11\,w^1}{7}\left(\frac{28}{22}\right) = 2\,w^1 \text{ de CO}$$

Le poids total du gaz est donc alors :

$$2\,w^1 + \frac{w^1}{3} + \frac{44\,w^1}{23}$$

Sa richesse en oxyde de carbone est indiquée par la fraction :

$$\frac{2\,w^1}{2\,w^1 + \frac{w^1}{3} + \frac{44\,w^1}{23}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{6} + \frac{22}{23}} = 47.09$$

Deuxième combustion. — Pour brûler ce gaz $2\,w^1$ complétement, il faut une quantité d'oxygène égale à :

$$2\,w^1 \times \frac{8}{14} = 2\,w^1 \times \frac{4}{7}$$

L'acide carbonique produit est :

$$2\,w^1 + 2\,w^1 \times \frac{8}{14} = 2\,w^1\left(1 + \frac{8}{14}\right) = 2\,w^1 \times \frac{11}{7}$$

et l'azote amené par l'air qui a servi à la combustion :

$$\frac{77}{23} \times \frac{4}{7} \times 2\,w^1 = \frac{44}{23} \times 2\,w^1$$

La quantité totale d'azote devient donc :

$$\frac{w^1}{3} + \frac{44\,w^1}{33} + \frac{44}{23} \times 2\,w^1 = \frac{w^1}{3} + \frac{44}{23} \times 3\,w^1$$

Deuxième conversion. — Pour convertir cet acide carbonique $2\,w^1 \times \frac{11}{7}$ en oxyde de carbone, il faut :

$$2\,w^1 \times \frac{11}{7} \times \frac{6}{22} \text{ de C}$$

La quantité de CO produit est égale à :

$$\frac{11}{7} \times 2w^1 \left\{1 + \frac{6}{22}\right\} = \frac{11}{7} \times 2w^1 \times \frac{28}{22} = 4w^1$$

Le poids total du gaz est alors :

$$4w^1 + \frac{w^1}{3} + \frac{3 \times 44w^1}{23}$$

et sa richesse en CO s'exprime par la fraction :

$$\frac{4w^1}{4w^1 + \frac{w^1}{3} + 3 \times \frac{44w^1}{23}} = \frac{1}{4 + \frac{1}{3} + 3 \times \frac{44}{23}} = 0.3971$$

La loi de cette progression est facile à saisir ; on peut, en outre, se rendre compte de l'économie du procédé. Ces gaz peuvent être employés à chauffer le bain métallique ; mais il sera plus avantageux de les faire servir à chauffer les retortes et les chaudières des machines à vapeur.

Nous pouvons rapidement calculer leurs températures de combustion ; mais il ne faut pas perdre de vue, en employant les données précédentes, qu'à moins de tenir compte et de la température 2.150° centigrades que possèdent les gaz sortant du bain et de la chaleur spécifique du combustible employé pour fournir au CO^2 l'équivalent additionnel C de carbone, nous aurons des résultats au-dessous de la température réelle de combustion.

On doit être naturellement porté à penser que, dans la conversion de CO^2 en CO, il y a perte de chaleur, puisque 1 volume de CO^2 donne 2 volumes de CO ; mais cette chaleur, 2.400 calories par kilogramme de gaz, est, en réalité, emmagasinée pour être fournie subséquemment à la combustion.

5° La machine soufflante, d'une force de 250 à 300 chevaux, injecte, dans le bain métallique, 1 mètre cube ou 35.3198 pieds cubes de gaz par seconde, sous une pression de 1.2 atmosphère. Ce gaz doit consister en certains poids d'oxyde de carbone renfermé dans le mélange précédemment indiqué (75 de CO pour 25 de Az), additionné de l'air nécessaire à sa combustion complète.

Soit w^1 le poids de gaz CO injecté et $\frac{w^1}{3}$ celui de l'azote correspondant.

Posons :

S^1 = le poids spécifique de $w^1 = 0.9706$
S^2 = — — $\frac{w^1}{3} = 0.9760$

} le poids spécifique de l'air étant 1.000.

Comme 1 pied cube d'air pèse 1.2 *oz. avoir.* (1), si nous prenons ce poids 1.2 pour unité, nous aurons pour le poids du pied cube de CO :

$$S'_1 = 0.9706 \times 1.2$$

et pour le pied cube d'azote :

$$S'_2 = 0.9760 \times 1.2$$

Représentons par w le poids de l'air nécessaire à la combustion, par w^2 l'azote mélangé à l'oxyde de carbone ; le poids total du mélange gazeux injecté sera :

$$\left(w^1 + w^2 + w\right) \times 1.2 \text{ atmosphère.}$$

Le volume total injecté, dans une seconde, est égal à la somme des volumes des différents gaz injectés : CO, Az et air ; on l'obtiendra donc en pieds cubes par la formule suivante :

$$\frac{w^1}{S'_1} + \frac{w^2}{S'_2} + \frac{w}{2}$$

puisque w^1, w^2 et w sont les poids de CO, d'azote et d'air injectés, et S'_1, S'_2 et 1.2 les poids respectifs du pied cube de CO, de Az et d'air.

L'oxygène nécessaire pour brûler l'oxyde de carbone w^1 est :

(1) *Onces avoir* du poids ; ce poids correspond à 28^{gr}.35.

$$w^1 \times \frac{8}{14} = \frac{4\,w^1}{7}$$

L'azote correspondant :

$$\frac{4\,w^1}{7} \times \frac{77}{23}$$

L'air injecté w peut donc se représenter par :

$$w = w^1\left(1 + \frac{77}{23}\right)\frac{4}{7} = \frac{4}{7} \times \frac{100}{23} \times w^1$$

Comme d'ailleurs $w^2 = \frac{w^1}{3}$, le volume du gaz lancé dans le bain métallique peut être exprimé en pieds cubes, à la pression ordinaire, par :

$$\frac{w^1}{S_1'} + \frac{w^1}{3\,S_2'} + \frac{4}{7} \times \frac{100}{23} \times \frac{w^1}{1.2}$$

à la pression de 1.2 atmosphère, sous laquelle il entre dans le bain, ce volume devient :

$$\frac{\frac{w^1}{S_1'} + \frac{w^1}{3\,S_2'} + \frac{4}{7} \times \frac{100}{23} \times \frac{w^1}{1.2}}{1.2}$$

Mais ce volume est égal, d'après ce qu'on a dit plus haut, à 1 mètre cube, soit 35.3198 pieds cubes.

Nous avons donc l'égalité :

$$\frac{\frac{w^1}{S_1'} + \frac{w^1}{3\,S_2'} + \frac{4}{7} \times \frac{100}{23} \times \frac{w^1}{1.2}}{1.2} = 35.3198 \text{ pieds cubes,}$$

ou

$$\frac{w^1}{S_1'} + \frac{w^1}{3\,S_2'} + \frac{400}{7 \times 23} \times \frac{w^1}{1.2} = 35.3198 \text{ pieds cubes} = 1 \text{ mètre cube.}$$

d'où nous tirons, puisque $S_1' = 0.9706 \times 1.2$ et $S_2' = 0.9760 \times 1.2$:

$$w^1 = \frac{31.3198^{\,f+3} \times 1.2^{\,oz.\,av.} \times 1.2^{\,atm.}}{\frac{1}{0.9706} + \frac{1}{3 \times 0.9760} + \frac{400}{7 \times 23}}$$

Effectuant les opérations indiquées, nous trouvons :

$w^1 = 0.260 \times 1.2 \times 1.2 \times 35.3198$ *oz. av.* $= 0.82648332$ livres *av.* par seconde $= 0^k.3744$.

Ainsi, le poids d'oxyde de carbone injecté par heure est 1352 kilogrammes. En deux heures (durée maximum que nous assignerons aux diverses opérations de notre procédé, afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux obtenus par la méthode de puddlage ordinaire), en deux heures le poids de gaz injecté est de 5.950 livres, soit environ 2 tonnes 13^{cwt} 0^{grs} 14 livres ou 2704 kilogrammes.

Si l'on se sert d'oxyde de carbone pur, la quantité lancée, pour une même opération et dans le même temps, est un peu inférieure à 4 tonnes ; on peut facilement s'en assurer par le calcul, en supprimant dans l'égalité précédente le terme qui a rapport à l'azote du mélange gazeux : 75 CO pour 25 de Az.

Nous avons montré que, pour chaque tonne de métal à traiter, il nous est facile d'avoir à notre disposition, par une addition de CO pur aux gaz du cubilot, 2 tonnes 3^{cwt} (s'il est nécessaire) du mélange indiqué plus haut ; il nous suffit d'avoir une réserve d'oxyde de carbone. Nous sommes aussi en mesure d'obtenir des températures de combustion variant entre 1.900 et 2.979° centigrades, et suffisantes non-seulement pour raffiner et convertir la fonte de fer, mais suffisantes encore pour produire divers alliages importants. Toutefois, ces alliages ont, jusqu'à présent, été considérés comme ne pouvant être préparés industriellement.

Si nous employions de l'oxyde de carbone pur, ce qui présenterait, comme nous le verrons

plus loin, une réelle économie au triple point de vue du temps, du travail et du combustible, les conversions successives de CO^2, obtenues après combustion, en oxyde de carbone, nous donneraient les résultats exprimés par les nombres suivants :

	CO pour 100 dans le gaz.	Température de combustion.
Première conversion.....	51.11	2.355° C
Deuxième —	41.07	2.075° C
Troisième —	37.40	1.976° C

Pouillet a trouvé que la température de fusion du *spiegel-eisen* varie entre 1.050 et 1.100° centigrades. Nous verrons que notre plus basse température est de beaucoup supérieure à ces nombres. La fonte grise, d'après ses essais, fond de 1.100 à 1.250° centigrades.

Nous donnons ci-dessous un tableau de température de fusion dressé par M. Pouillet :

Points de fusion.

De la fonte blanche.....	1.100° C
De la fonte grise.....	1.300° C
De l'acier.....	1.400° C
Du fer malléable.....	1.600° C

Plattner a trouvé que la température de fusion du fer malléable était 2.100° centigrades. Nous avons pris ce nombre comme marquant la température la plus élevée à laquelle il soit nécessaire de porter le bain métallique, bien que nous regardions les déterminations de M. Pouillet comme méritant plus de confiance. Il est cependant évident qu'une haute température assure la réduction du protoxyde par le carbone du métal en même temps que l'élimination des autres éléments étrangers.

6° Nous avons calculé la température de combustion des diverses espèces de gaz indiquées plus haut, mais sans nous occuper de l'emploi qu'on pourrait faire de cette somme de chaleur. Nous examinerons maintenant le cas d'un bain métallique contenant 10 tonnes de fonte, et nous chercherons à quelle température l'oxyde de carbone, qu'on injectera pendant deux heures, portera cette masse de métal.

Nous prendrons d'abord le mélange gazeux 75 CO pour 25 Az, dont il peut être lancé dans le bain 5.950 livres en deux heures. Nous supposerons que le gaz et l'air ont une température initiale de 500 degrés et le fer fondu une température initiale de 1.400° centigrades.

On doit à M. Scheinz (C.-E.), de Strasbourg, une série de déterminations des chaleurs spécifiques de deux espèces de fonte, de 100 en 100 degrés, pour les températures comprises entre 1.150 et 2.000° centigrades.

La moyenne des chaleurs spécifiques de ces deux espèces de fonte à 2.000 degrés (température la moins favorable aux expériences de l'auteur) est 1.914.

Le kilogramme vaut un peu plus de 2 livres $^1/_2$ anglaises; le poids w^1 de CO = 5.950 livres équivaut donc à $\frac{5\,950}{2\,^1/_2}$ kilogrammes $= \frac{5.950 \times 5}{11} = 2.704^k.54$. L'azote $\frac{w^1}{3}$ correspondant pèse donc en kilogrammes $\frac{2.704^k.54}{3}$. L'oxygène nécessaire à la combustion pèsera $\frac{4\,w^1}{7} = 1.545^k.45$, l'acide carbonique $\frac{11\,w^1}{7}$, soit 4.249 kilogrammes. L'azote amené par l'air, $5.130^k.42$. Enfin, le poids de l'oxygène total sera $6.031^k.92$.

Avec les données ci-dessus, nous obtenons les nombres suivants :

Chaleur spécifique de CO^2 pour 1 degré....	$2.704 \times \frac{11}{7} \times 0.216$	917.784
— de Az — —	$6.031.92 \times 244$	1.471.788
10.000 kilogrammes de Fe.....	10.181×1.914	1.948.643
Chaleur spécifique totale pour 1 degré.....		4.338.215
Calories dues à CO.....	$2.704.54 \times 2.400$ degrés	6.490.896.000
— CO^2.....	917.784×500 —	458.892.000
— N.....	$1.471.788 \times 500$ —	753.894.000
— Fe.....	$1.948.643 \times 1.400$ —	2.728.100.000
Nombre total de calories.....		10.371.752.000

Si nous divisons le dernier résultat par le premier, nous obtiendrons la température du bain métallique et des gaz qui s'en échappent après deux heures de traitement; cette température est donc égale à 2.398° centigrades.

Une température aussi élevée n'est pas nécessaire pour le résultat que l'on veut obtenir. Il suffit d'amener le métal (fer malléable) un peu au-dessus de son point de fusion, soit 2.150° centigrades d'après Plattner. Un tel degré de chaleur est suffisant pour maintenir fondu le fer malléable ou homogène et assurer la réduction de l'oxyde de fer des minerais employés. Déjà la réduction commence à être sensible à 650 degrés dans le fourneau à vent.

7° Nous sommes conduits par ces résultats à chercher quelle quantité d'oxyde de carbone il faudrait pour obtenir une température de 2.150° centigrades et quel temps devrait durer l'opération.

Pour arriver à la solution de cette question, nous avons à résoudre un problème inverse du précédent. Il faudra prendre pour inconnue la quantité de gaz à consommer et établir l'équation à l'aide des données indiquées plus haut, en y faisant entrer le nombre qui exprime la température à atteindre. Soit t le nombre de kilogrammes de gaz CO nécessaires pour élever 10.000 kilogrammes de fonte de 1.400 à 2.150° centigrades avec un mélange gazeux de composition telle que t représente l'oxyde de carbone contenu dans la totalité $t + \frac{t}{3}$ de gaz; ou, en d'autres termes, que t soit les $\frac{3}{4}$ du mélange total.

Ces t kilogrammes de CO donnent $2.400 \times t$ calories ou unités de chaleur. Ils exigent, pour être brûlés complétement, $\frac{8t}{14} = \frac{4t}{7}$ d'oxygène donnant $\frac{11t}{7}$ de CO^2. L'azote du gaz est $\frac{t}{3}$; celui provenant de l'air qui a fourni l'oxygène $\frac{4t}{7} \times \frac{77}{23} = \frac{44t}{23}$. Par suite, la totalité de l'azote est égale à $\frac{t}{3} = \frac{44t}{23}$.

Pour une élimination de température de 1 degré, la chaleur spécifique sera :

Pour $\frac{11t}{7}$	kilogrammes de	CO^2.............	$\frac{11t}{7} \times 0.216 = 0.339\,t$
— $\frac{44t}{23}$	—	Az...............	$\frac{44t}{23} \times 0.244 = 0.475\,t$
— $\frac{t}{3}$	—	Az...............	$\frac{t}{3} \times 0.244 = 0.081\,t$
		Total..................	$0.895\,t$
Pour 10.000 kilogrammes de métal.......			$10.000 \times 0.1914 = 1.914$

Ce qui donne pour 1 degré une quantité totale de chaleur égale à :

$$1.914 \text{ (du métal)} + 0.895\,t \text{ (du gaz)} \quad (1)$$

D'ailleurs, les nombres de calories fournies sont :

Par t de CO............... $2.400\,t$

$$\text{Par}\left\{\begin{array}{ll}\frac{11t}{7} & CO^2 \text{ à 500 degrés} \\ \frac{44t}{23} & \text{de Az} \quad — \\ \frac{t}{3} & \text{de Az} \quad —\end{array}\right\} 447.500\,t$$

et enfin par 10.000 kilogrammes de métal à 1.400 degrés :

$$10.000 \times 1.400 \times 0.1914 = 2.679.600$$

Total des calories.................. $2.847.500\,t + 2.679.600$ (2)

Si nous divisons (2) par (1), nous avons la température t degrés du bain et des produits de la combustion.

$$t \text{ degré} = \frac{2.679\ 600 + 2.847.500\,t}{1.914 + 0.895\,t} \quad (3)$$

Or, t degré est donné et égal à 2.150 degrés. Résolvant donc l'équation (3) par rapport à t, il vient :

$$t = 1.554 \text{ kilogrammes.}$$

ce qui correspond à un poids total de gaz $t + \frac{t}{3} = 2.072$ kilogrammes.

Quant au temps nécessaire pour l'insufflation, il est donné par l'expression :

$$2 \text{ heures} \times \frac{1\,554}{2.704} = 1 \text{ heure } 17 \text{ minutes } 28 \text{ secondes.}$$

Nous avions indiqué deux heures comme temps maximum nécessaire à l'accomplissement des diverses opérations de notre procédé et dans le but de comparer cette méthode à celles généralement employées. Il suit de ce qui précède que ce maximum est trop élevé : une heure vingt minutes suffisent à toutes les opérations. La dépense en gaz, main-d'œuvre, etc., etc., calculée plus haut, doit être aussi proportionnellement réduite, et nous voyons aussi que l'on peut obtenir une plus grande somme de chaleur en un temps donné, douze ou vingt-quatre heures, que nous ne l'avions admis tout d'abord.

8° Prenons, en dernier lieu, le cas de l'oxyde de carbone pur. Le poids injecté en deux heures sera 6.797 *livres avoir du poids*, ou 3 tonnes environ, soit, en kilogrammes, 3.090 kilogrammes.

Soit, comme précédemment, t kilogrammes le gaz nécessaire pour élever 10.000 kilogrammes de métal de 1.400 à 2.150 degrés, en un temps donné par l'expression

$$\frac{2 \times t}{3.090} \text{ heures.}$$

On déterminera facilement t par un calcul analogue aux précédents.

t kilogrammes de CO développent, en brûlant, 2.400 t calories; ils exigent, pour leur combustion complète, $\frac{8t}{14} = \frac{4t}{7}$ d'oxygène; ce qui donne une quantité de CO^2 égale à

$$\frac{11t}{7} \text{ kilogrammes.}$$

Comme le CO et l'air sont l'un et l'autre à 500 degrés, la chaleur de $\frac{11t}{7}$ kilogrammes de CO^2 sera :

$$\frac{11t}{7} \times 500 \times 0.216 \qquad \text{ou} \qquad \frac{11t}{7} \times 1.000 \times 0.108 = 169.714t$$

Les $\frac{4t}{7}$ kilogrammes d'oxygène importent :

$$\frac{77}{23} \times \frac{4t}{7} \text{ d'Az} = \frac{44t}{23}$$

dont la chaleur pour 500 degrés est :

$$\frac{44}{23} \times 500 \times 0.244t = 44 \times 1.000 \times 0.122t = 233.400t$$

A 1.400 degrés, 10.000 kilogrammes de fonte de fer possèdent une quantité de chaleur égale à :

$$1.400 \times 10.000 \times 0.1914 = 2.679.600$$

Nous avons donc :

Calories dues à	CO	$2.400t$
—	CO^2 à 500 degrés	$169.714t$
—	Az à 500 degrés	$233.400t$
—	10.000 kilogrammes de fer à 1.400 degrés	$2.679.600t$
Total des calories		$2.863.114t + 2.679.600$ (1)

La somme totale de chaleur, nécessaire pour élever de 1 degré les gaz et le métal traités, est égale à :

$$\frac{11t}{7} \times 0.216 \text{ (chaleur de CO)} + \frac{44t}{23} \times 0.244 \text{ (chaleur de Az)} + 10.000 \times 1.914$$
$$= 1.914 \text{ (chaleur du fer)} = 0.814t + 1.914 \quad (2)$$

Si nous divisons la somme (1) par la somme (2), nous aurons la température commune des produits de la combustion et du métal :

$$\frac{2.679.600 + 2.863.114t}{0.814t + 1.914} = 2.150 \text{ degrés}$$

D'où nous tirons, pour la valeur de t, $t = 1.290$ kilogrammes environ. Le temps employé pour insuffler ce gaz sera $\frac{2}{3.090} \times 1.290$ heures, soit un peu plus de 50 minutes.

Il est utile de remarquer que la température 2.150° centigrades sera nécessaire seulement vers la fin de l'opération, alors que la presque totalité du carbone du métal sera brûlée, tandis que le métal lui-même sera devenu moins fusible. Une température de moins de 1.400 degrés sera suffisante pour l'oxydation du silicium, du phosphore, du soufre, et pour réduire le protoxyde de fer par l'action du carbone.

Nous reviendrons sur les résultats obtenus dans les deux derniers cas lorsque nous aurons à calculer la dépense de gaz par tonne de métal. Admettant que l'analyse, la description de notre procédé et de tous les phénomènes qui s'y rattachent ont surabondamment établi sa supériorité tant au point de vue chimique que physique, nous allons maintenant l'étudier au double point de vue de son économie et de sa valeur commerciale.

Un fourneau d'affinage de 3 mètres de long sur $1^m.50$ de large, sous une profondeur de métal égale à la profondeur moyenne d'une charge d'appareil Bessemer, permettra de traiter 10 tonnes de métal en une seule opération. Nous avions d'abord supposé que deux heures étaient nécessaires pour le traitement complet du minerai ; mais nous avons montré plus loin que, vu la haute température obtenue, il suffisait d'une heure vingt minutes au plus.

Deux méthodes ont été choisies pour produire l'oxyde de carbone ; une troisième est à l'étude. La première consiste à calciner la pierre à chaux dans des cornues chauffées à l'aide des gaz perdus et à transformer ensuite le CO^2 obtenu en oxyde de carbone, en le faisant passer à travers d'autres cornues renfermant de l'anthracite ou du coke pur. Lorsque l'on a des hauts-fourneaux à sa disposition, on peut les utiliser avantageusement et économiquement pour calciner la pierre à chaux ; toutefois, il ne faut pas perdre de vue que deux causes amènent le refroidissement du haut-fourneau : d'abord la formation de CO^2 et ensuite sa transformation en CO, ce qui ne peut avoir lieu que par une absorption considérable de calorique. D'ailleurs, la chaux peut être calcinée à meilleur marché que dans les fours à chaux ordinaires.

La seconde méthode consiste à faire passer de la vapeur d'eau sur du coke incandescent. Mais la présence de l'hydrogène dans le gaz obtenu limite la proportion suivant laquelle on peut le mélanger utilement aux gaz du cubilot ou autres ; en outre, la vapeur d'eau formée par la combustion de l'hydrogène, à cause de sa grande chaleur spécifique, amène un abaissement considérable de température.

Estimation de la dépense probable qu'entraîne la transformation en oxyde de carbone de l'acide carbonique produit par la première méthode lorsqu'on le fait passer sur de l'anthracite ou du coke portés à l'incandescence.

La pierre à chaux contient :

Chaux	54.10
Acide carbonique	42.20

Sa calcination complète exige environ deux heures. La dépense de la pierre à chaux, du travail, etc., est couverte par la valeur de la chaux obtenue.

1 tonne de pierre à chaux renferme 422 kilogrammes de CO^2. Pour convertir ces 422 kilo-

grammes de CO^2 en CO, il faut $\frac{6}{22} \times 422$, ou 115 kilogrammes de carbone, et l'on obtient 537 kilogrammes de CO.

Pour fournir ces 537 kilogrammes de CO, il faut 125 kilogrammes d'anthracite. (L'anthracite renfermant environ 91.44 pour 100 de carbone.)

Ainsi donc, nous sommes entraînés aux dépenses suivantes :

	fr. c.
422 kilogrammes de CO^2	0.00
115 — d'anthracite à 15 fr. par tonne	1.88
2 heures de travail, 1 homme pour 4 retortes	1.00
Frais généraux et usure	0.20
Total	3.08

soit environ 5fr.74 par tonne d'oxyde de carbone.

Pour obtenir un gaz renfermant 75 pour 100 de CO et 25 pour 100 d'Az, nous employons 2983 kilogrammes d'oxyde de carbone pur et 1135 kilogrammes de gaz du cubilot. Le dernier gaz contient seulement 34.42 pour 100 de CO ou 390 kilogrammes d'oxyde de carbone pur. Le total de CO, dû aux deux sources, est 3373 kilogrammes, dont seulement 2983 kilogrammes ont été produits directement. C'est seulement les $\frac{2983}{3373}$ de 1.554 kilogrammes de CO qui coûtent 5fr.74 par tonne. De là résulte une dépense de 8 francs, comme il est facile de le calculer.

Si maintenant nous divisons par 10 le nombre de tonnes employées en une opération, nous trouvons que la dépense, par tonne de fer, est, très-approximativement, 0fr.80. Le combustible nécessaire pour la fusion est 175 kilogrammes, ce qui, à 15 francs par tonne, fait une dépense de 2fr.63. Le coût total de combustible s'élève donc à environ 3fr.50.

Il serait prématuré de fixer les frais de main-d'œuvre; toutefois, si, nous plaçant dans les conditions les plus défavorables, nous supposons qu'il faille un personnel composé d'un mécanicien, un aide-mécanicien, un manœuvre, deux maîtres affineurs avec deux aides, nous trouvons que la dépense totale, pour 10 tonnes, s'élève à 3 francs, soit 0fr.30 par tonne de métal prêt à être aggloméré.

A ces frais, il faut ajouter le prix du minerai, environ 8fr.75 (1), et celui de la soude caustique. Pour ce dernier réactif, il faut compter 12 francs par tonne si le minerai est de mauvaise qualité.

En définitive, la tonne de métal entraîne une dépense de 24fr.55.

Pour balancer ces frais, nous avons un gain de 20 pour 100 sur 200 kilogrammes de fer provenant du minerai qui nous a servi à oxyder le métal et à le débarrasser de ses impuretés : à 15 francs les 100 kilogrammes, ils valent 30 francs.

En puddlant, on a :

		fr. c.
Charbon		18.75
Main-d'œuvre par tonne		15.00
Réparations	au moins	3.75

Si à cela l'on ajoute certains frais généraux inévitables, on trouve une dépense de plus de 40 francs. Ainsi donc, même avec les prix actuellement élevés, on trouve que notre méthode procure un bénéfice d'au moins 13 francs, sans parler du gain dans le rendement et de la supériorité des produits. Bien plus, nous obtenons ces résultats en traitant un métal impur qui ne donnerait rien de bon dans le four à puddler.

Le métal de bonne qualité exige peu de soude et seulement assez de minerai pour brûler son carbone; ainsi, la dépense par tonne est à peine de 6fr.25 et procure un gain de 275 kilogrammes pour tonne de métal traité.

Il doit donc être bien entendu que la dépense en gaz et travail excédant 3fr.50, et celle supérieure à 6fr.25 en minerai employé pour brûler le carbone, n'ont rapport qu'au traitement de métal de très-mauvaise qualité, que l'on arrive, grâce à cette augmentation de frais, à transformer en excellentes barres de fer, sans perte dans le rendement.

(1) Ce prix est exceptionnellement élevé ; en 1870, il n'était que de 4 fr. 60.

Le prix de revient de l'oxyde de carbone produit par la troisième méthode est, d'après l'auteur, $7^{fr}.70$ par tonne. Le traitement d'une tonne de métal exige 2.838 livres, ce qui représente une valeur de $1^{fr}.10$. Ajoutant à ces frais le prix du combustible nécessaire à la fusion, soit $2^{fr}.75$, on trouve une dépense totale d'environ $3^{fr}.75$. On doit encore tenir compte, dans ce cas, des remarques faites précédemment.

Il pourra sembler tout d'abord que nous avons assigné une dépense trop minime pour la production de l'oxyde de carbone par calcination dans les retortes. Il est donc nécessaire d'établir que toutes les matières premières qui doivent fournir ce gaz sont chargées, dans les retortes, à l'aide de machines d'une construction très-simple et permettant d'économiser la main-d'œuvre.

En effet, ces matières descendent dans une trémie et de là glissent dans des gouttières munies d'orifices disposées au-dessus des retortes. Ces ouvertures peuvent être fermées à volonté. Dans la gouttière, une sorte de vis d'Archimède sert à conduire les matériaux jusqu'aux ouvertures ménagées pour l'approvisionnement des retortes.

Ces retortes sont conduites de manière à pouvoir être fermées mécaniquement et déchargées de même. De cette façon, deux hommes peuvent suffire pour une centaine de retortes.

Nous allons indiquer ci-dessous le gain réalisé dans le rendement sur une tonne de métal :

Le déchet ordinaire, 8 à 10 pour 100 en puddlant, se trouve réduit de 80 kilogrammes. Le métal contenant 3 pour 100 de carbone (soit $0^{cwt}.6$ sur 20^{cwt}) exige une quantité d'oxygène égale à 40 kilogrammes.

Le protoxyde de fer renferme, sur 9 parties, 2 d'oxygène et 7 de fer. Si donc nous représentons par x le poids de protoxyde nécessaire à la combustion, nous avons :

$$\frac{2x}{9} = 40 \text{ kilogrammes.}$$

ce qui donne $x = 180$ kilogrammes ; à $37^{fr}.50$ par tonne, 180 kilogrammes valent $6^{fr}.75$. Le fer réduit par ce protoxyde sera donc :

$$\frac{7}{9} \times 180 \quad \text{ou} \quad 140 \text{ kilogrammes.}$$

Avec le gain déjà réalisé plus haut, cela nous donne un bénéfice total de 220 kilogrammes.

On doit employer des minerais aussi purs que possible ; cependant, il faut bien compter qu'ils contiendront toujours une certaine quantité de matières étrangères : à 10 pour 100, il y aurait, sur 180 kilogrammes, un déchet de 18 kilogrammes. En réalité, ces matières étrangères excèdent rarement 5 pour 100 ; si donc nous supposons un déchet de 20 kilogrammes (chiffre exagéré), il nous reste un bénéfice net de 200 kilogrammes.

Certains minerais contiennent beaucoup de phosphore, de silicium, etc.; si nous admettons que ces éléments, par leur oxydation, agissent comme réducteurs, l'augmentation dans le rendement sera plus considérable. Les chiffres indiqués plus haut ne peuvent, d'ailleurs, pas être taxés d'exagération, car M. Danks prétend avoir accru de 15 pour 100 le rendement habituel, 150 kilogrammes par tonne.

Il ne peut être mis en doute qu'à une température aussi élevée une quantité très-notable de sodium se forme par réduction et pénètre dans le métal. Ce sodium, d'après le baron Grunner, agirait, dans une opération subséquente, comme un puissant agent de réduction et donnerait du fer de qualité supérieure.

Il y a encore, évidemment, beaucoup à apprendre sur la conduite générale de ce procédé, sur l'élimination des impuretés, sur les réactions qui se produisent à ces hautes températures. Mais tout porte à en espérer les résultats les plus satisfaisants.

On a dit que M. Bessemer avait essayé le nitrate de soude concurremment avec le courant d'air; mais le baron Grunner prétend qu'en présence des briques réfractaires ce nitrate de soude est entièrement illusoire et sans action sur le phosphore ; c'est, pense-t-il, une dépense de réactif en pure perte.

Nous avons dit ci dessus que le fer est mis en loupes à l'aide de machines lorsqu'il « *est arrivé à l'état métallique.* » Il n'en faudrait pas conclure de là que notre procédé ne comporte que ce genre de traitement.

Le fait est qu'à la température à laquelle nous opérons, le fer pourrait être coulé en gueuses susceptibles d'être laminées ou martelées lorsque leur température serait devenue suffisamment basse. Ce dernier procédé même, étant entièrement mécanique, serait beaucoup moins coûteux que le précédent et donnerait, en outre, un fer exempt de scorie, un fer « net », suivant l'expression consacrée.

En réalité, le procédé est chimique et mécanique depuis le commencement jusqu'à la fin.

Ajoutons que la structure cristalline du métal serait détruite par le marteau ou le laminoir et remplacée par la structure fibreuse que doivent présenter les fers de bonne qualité.

Note I. — Depuis la publication de ce Mémoire, nous avons découvert deux minerais de fer pouvant être utilisés avec un très-grand avantage dans notre méthode d'affinage. Ce sont : la *marbella*, minerai magnétique, et l'*iserine*, minerai magnétique titanifère. On les trouve à l'état de poussière fine; leur valeur maximum est d'environ 37^{fr}.50 par tonne.

La *marbella* serait grandement améliorée si on l'additionnait d'un quart de son poids d'*Ilménite*, dans laquelle la proportion d'oxyde de titane atteint souvent 40 pour 100.

Note II. — Si l'on se propose de produire pour un usage spécial du fer ou de l'acier de qualité supérieure à l'aide de fonte exempte d'impuretés, on pourra employer le nitrate de soude. En injectant ce réactif par petites quantités à la fois avec l'air, qui n'a pas besoin d'être chauffé dans ce cas, on obtiendrait, sans perte de nitre, le même résultat que dans le four Heaton.

Le coût par tonne de fer serait insignifiant : le métal traité étant exempt de soufre et de phosphore. (*Journal of the Society of arts.*)

ÉTUDES CRITIQUES POUR SERVIR A LA CONNAISSANCE DU CHLORURE DE CHAUX.

Par MM. le docteur E. Richlers et S. Junker.

Il a été publié, dans ces derniers temps, sur le chlorure de chaux, une série de travaux qui, presque sans exception, ont conduit à ce résultat que, contrairement à l'opinion presque généralement admise par les chimistes, depuis la découverte de l'acide hypochloreux par Balard, le chlorure de chaux n'est pas un mélange d'hypochlorite de chaux et de chlorure de calcium (joints à un excès de chaux vive), mais une combinaison chimique de chlore et de chaux dont la constitution atomique a été diversement représentée.

Cette théorie a trouvé ses plus heureux défenseurs et représentants dans Odling, Kolb, et, plus récemment, dans Gœpner. Un mémoire, publié sur cette question par Crace-Calvert, était aussi de nature à s'imposer.

En présence de ces faits, il est singulier que dans les nouveaux Traités de chimie les plus répandus, les nouvelles idées sur le chlorure de chaux ne soient mentionnées qu'au point de vue historique, tandis que toutes les propriétés de ce composé y sont exposées d'après les anciennes théories.

Si l'on ne veut pas en voir la cause dans une certaine tendance à persévérer dans les choses du passé, à quoi d'ailleurs on ne serait nullement autorisé, vu l'esprit de progrès qui règne maintenant en chimie, on est forcé d'admettre que l'argumentation employée par les auteurs de la nouvelle théorie présente encore beaucoup de points faibles, ainsi que de nombreuses incertitudes qui font considérer comme plus prudent de s'en tenir encore à l'ancienne manière de voir, et cela d'autant plus qu'elle explique d'une manière suffisante toutes les particularités du chlorure de chaux.

C'est à un point de vue analogue à celui-ci que nous nous étions placés nous-mêmes, lorsque, il y a longtemps déjà, nous avions voulu traiter plus à fond ce sujet et rechercher en même temps la valeur des opinions et des travaux de tous les chimistes qui se sont occupés de l'étude du chlorure de chaux. La publication de l'excellent mémoire de Gœpner, où se trouvèrent indiqués d'avance la plupart des résultats que nous aurions eu à faire connaître,

nous a obligés de renoncer à faire paraître nos recherches dans le cadre que nous leur avions voulu donner d'abord. Ce que nous nous proposons aujourd'hui, c'est de nous occuper seulement des points relatifs à la constitution du chlorure de chaux et de soumettre à la critique ce qui a été avancé à ce sujet. Là où nous le croirons nécessaire, nous chercherons aussi à suppléer à ce que les démonstrations données jusqu'à présent de la théorie *la plus récente* du chlorure de chaux pourront présenter de défectueux, et nous espérons contribuer ainsi à faire adopter cette théorie plus généralement qu'elle ne l'est encore aujourd'hui, notamment dans les Manuels de chimie.

Nous nous croyons d'autant plus autorisé à faire ce travail que, suivant en cela notre penchant conservateur en fait de chimie, nous partagions, au début de ces recherches, l'ancienne manière de voir que nous étions résolus de défendre pied à pied et de n'y renoncer que pour des raisons suffisantes. Nous avons cependant été forcés d'abandonner toutes nos positions et de nous joindre, complétement convaincu, à l'hypothèse nouvelle, ce qui ne sera peut-être pas pour elle un argument tout à fait sans valeur.

Après la découverte de l'acide hypochloreux par Balard, ainsi que nous l'avons dit, on considéra généralement le chlorure de chaux comme un mélange de chlorure de calcium, d'hypochlorite de chaux et d'hydrate de chaux, formé d'après l'équation :

$$2\,CaOHO + 2Cl + x\,CaOHO = CaOClO + CaCl^2HO + x\,CaOHO.$$

Kolb, au contraire, a donné à son « chlorure de chaux type » la formule $2(CaOClHO) + CaOHO$.

D'après lui, l'eau est un élément constitutif du composé décolorant du chlorure de chaux. On ne saurait dire avec certitude si ce chimiste considère aussi comme élément de composition le groupe CaCl, 2HO ; mais, d'après ses travaux publiés, cela est au moins vraisemblable.

Odling (1) écrit la formule du chlorure de chaux :

$$Ca \begin{cases} ClO \\ Cl \end{cases}.$$

Il le considère comme de la chaux dans laquelle l'oxygène diatomique serait remplacé pour une moitié par le chlore monoatomique, et, pour l'autre moitié, par la molécule ClO, qui est également monoatomique.

Gœpner donne au composé actif (décolorant) du chlorure de chaux la formule $CaOCl^2$.

Il ne s'explique pas sur la question de savoir si ce composé actif contient aussi de l'eau ; par contre, il affirme d'une manière positive que la chaux vive n'est que mécaniquement mélangée au composé actif et ne contracte avec lui aucune espèce de combinaison chimique. Un simple élément de mélange dans tout chlorure de chaux est aussi, d'après lui, le chlorure de calcium, pour lequel il indique une source de formation déterminée, et par la présence constante duquel il essaie d'expliquer l'impossibilité de transformer en composé actif la totalité de la chaux, quelque grande que soit la quantité de chlore employée.

Les formules d'Odling, Kolb et Gœpner ont entre elles un certain rapport commun ; elles sont, au contraire, toutes les trois en opposition bien tranchée avec celle de Balard. C'est qu'en effet, d'après ces formules, le chorure de chaux, ou, du moins, son élément actif, est une combinaison tertiaire de Ca, O et Cl, avec ou sans eau et hydrate de chaux pour éléments constitutifs ; tandis que, d'après l'ancienne manière de voir, le chlorure de chaux contient tout formés du chlorure de calcium et de l'hypochlorite de chaux.

A ce point de la question nous allons maintenant rattacher tous les autres, en renvoyant pour plus de détails aux travaux de Kolb et Gœpner.

Le composé actif est-il oui ou non absorbé par l'eau sans décomposition ? Quelle est la provenance du chlorure de calcium qui se trouve dans le chlorure de chaux à l'état d'élément accidentel, et quelle est son importance pour les propriétés de ce corps ? Enfin, quelles explications peut-on donner de la dose toujours présente d'hydrate de chaux ? Telles sont les questions dont nous aurons successivement à nous occuper.

---

(1) Dans les formules d'Odling et de Gœpner, Ca = 40.0 = 16, Cl = 35.5 ; pour Kolb et pour les auteurs de cet article, Ca = 20.0 = 8, Cl = 35.5.

I

La première preuve contre l'hypothèse que le chlorure de chaux est un mélange d'hypochlorite de chaux et de chlorure de calcium fut la considération que, lorsqu'on traite ce produit par une quantité d'acide libre insuffisante pour décomposer l'hypochlorite, il se dégage du chlore et non de l'acide hypochloreux.

D'après Kolb, un chlorure de chaux rigoureusement sec, c'est-à-dire dont la composition correspond à la formule

$$2(CaOHOCl) + CaOHO,$$

est complétement décomposé par l'acide carbonique : *tout le chlore* devient libre et il se forme du carbonate de chaux. Le chlorure de chaux *humide* dégagerait au contraire, dans les mêmes circonstances, de l'acide *hypochloreux*.

L'acide chlorhydrique met toujours du chlore en liberté; il se forme, au commencement, de l'acide hypochloreux qui est immédiatement décomposé par l'acide chlorhydrique en chlore et en eau.

L'acide sulfurique, comme l'avait déjà constaté Gay-Lussac, développe de l'acide hypochloreux ou du chlore, suivant qu'on le fait réagir sur le chlorure de chaux, à l'état étendu ou concentré.

D'après Gœpner, lorsque le chlorure de chaux (sec?) est traité par l'acide chlorhydrique, sulfurique ou carbonique, il ne se dégage que du chlore et jamais de l'acide hypochloreux. Par l'acide carbonique, on ne saurait, d'après lui, obtenir la décomposition complète du chlorure de chaux.

Lorsque de l'acide carbonique est introduit dans une *solution de chlorure de chaux*, c'est aussi principalement du chlore qui se produit; il y a bien, à côté de ce gaz, de petites quantités d'acide hypochloreux, mais seulement comme produits de décomposition secondaires formés par la réaction du chlore libre sur le carbonate de chaux précipité.

Il est à peine nécessaire de faire remarquer au lecteur les nombreuses contradictions de ces théories.

D'après Kolb, le chlorure de chaux anhydre est *complétement* décomposé par l'acide carbonique; d'après Gœpner, il ne l'est qu'incomplétement.

Dans les mêmes circonstances, le chlorure de chaux humide (ou exposé à l'influence de l'humidité) dégage, d'après Kolb, de l'acide hypochloreux; d'après Gœpner, il ne dégage, au commencement, du moins, que du chlore.

D'après Kolb, les acides minéraux, agissant dans certaines conditions, mettent en liberté de l'acide hypochloreux; d'après Gœpner, ils ne produisent, eux non plus, que du chlore.

Nous allons essayer d'expliquer ces contradictions apparentes; mais, avant de le faire, nous nous permettrons d'exposer ici, aussi brièvement que possible, les faits que nous avons constatés nous-mêmes.

A. Le chlorure de chaux, dont la composition correspond à celle du « chlorure de chaux type, » est à peu près indécomposable par l'acide carbonique. Sur 1 gramme d'un tel produit, on a dirigé pendant huit jours un courant de gaz carbonique. Il s'échappa bien, au commencement, de petites quantités de chlore qu'on pouvait nettement démontrer au moyen d'un papier d'amidon et d'iodure de potassium; mais ces quantités étaient tellement insignifiantes que dans l'expérience suivante on ne put, dans le même chlorure de chaux, constater de diminution sensible de chlore, ni par l'arsénite de soude, ni par une solution d'argent, après le traitement préalable par l'ammoniaque.

Le même chlorure de chaux, additionné de 10 pour 100 d'eau, donna, sous l'influence de l'acide carbonique, du chlore et de l'acide hypochloreux.

B. 1 gramme de chlorure de chaux, fraîchement préparé et formé de 34.6 pour 100 de composé actif et de 27.4 pour 100 d'hydrate de chaux, fut porté, à l'état sec, dans 50 centimètres cubes d'eau, mélangée *préalablement* avec 27 centimètres cubes d'acide sulfurique demi-normal. (Cet acide a suffi pour décomposer l'hydrate de chaux libre et les $^4/_5$ de l'hypochlorite de chaux hypothétique.)

Après la distillation qui suivit cette opération, on ne put trouver dans le liquide filtré que du chlore seul et point d'acide hypochloreux.

Nous avons encore obtenu le même résultat en employant l'acide sulfurique sans l'étendre d'eau, et, enfin, en remplaçant cet acide par de l'acide chlorhydrique demi-normal.

Il est bien clair, sans qu'il soit besoin d'entrer dans une plus longue démonstration, que si l'on parvenait à décomposer le chlorure de chaux anhydre par l'acide carbonique, l'existence de chlorure de calcium dans ce corps serait impossible. On ne saurait donner une meilleure preuve de l'inexactitude de l'ancienne manière d'envisager le chlorure de chaux.

Quant à la décomposition du chlorure de chaux par les acides minéraux (sulfurique, chlorhydrique), les résultats d'expériences faites dans ce sens ne sauraient être considérés comme concluants, car, d'un côté, il n'y a pas de raison pour que le chlorure de calcium et l'hypochlorite de chaux, s'ils existent, ne soient décomposés simultanément, dans quel cas il ne pourrait se dégager autre chose que du chlore; et, ensuite, parce que le dégagement de chlore peut aussi s'expliquer d'une autre manière, qui n'exclut pas forcément la présence d'hypochlorite de chaux et de chlorure de calcium. Nous y reviendrons bientôt avec plus de détails.

Toutes ces objections, cependant, pourraient être considérées comme écartées, si l'on réussissait à opérer au moyen d'un acide la décomposition complète du chlorure de chaux *avec dégagement de la totalité ou de la presque totalité de chlore qu'il contient.*

Or, on y arrive effectivement au moyen d'une solution modérément étendue d'acide phosphorique, qui ne met en liberté aucune trace d'acide chlorhydrique, comme on peut s'en convaincre facilement en faisant l'expérience.

c. 1 gramme du chlorure de chaux *sec*, dont il a été question plus haut, fut mélangé dans une petite cornue avec 100 centimètres cubes d'une solution d'acide phosphorique contenant 4 pour 100 $3HO.PhO^5$. Le liquide, qui possédait une réaction acide très-énergique, fut distillé.

20 centimètres cubes du liquide distillé furent titrés avec de l'arsénite de soude au dixième; ils en exigèrent 2 centimètres cubes.

20 autres centimètres cubes, mélangés avec AzH^3, évaporés et titrés avec une solution d'argent au dixième, après addition de $KO.CrO^3$, exigèrent $4^{cc}.2$ de cette solution. Il n'y avait donc dans le liquide distillé que du chlore et nulle trace appréciable d'acide hypochloreux.

Nous ferons remarquer à ce propos que la méthode que nous venons d'indiquer pour reconnaître l'acide hypochloreux est, à notre sens, et cela à cause de sa plus grande certitude, préférable à celle qui a été donnée par Wolters et dont Gœpner fait tant de cas, car la réaction ayant lieu d'après les équations :

$$ClO + AsO^5 + HO = AsO^5 + HCl,$$
$$2Cl + AsO^5 + HO = AsO^5 + 2HCl,$$
$$AgOAzO^5 + AzH^4Cl = AgCl + AzH^4O.AzO^5,$$

il est très-facile, en suivant le procédé indiqué, de reconnaître si le gaz développé est du chlore ou de l'acide hypochloreux.

Lorsque, au contraire, nous agitions le liquide avec du mercure, comme le fait Wolters, nous obtenions toujours, même en présence du chlore seul, un précipité de chlorure coloré en gris par du mercure très-divisé, à travers lequel il est très-difficile de reconnaître le précipité brun produit par l'acide hypochloreux qui pourrait s'y trouver mélangé.

d. On mélangea ensuite dans une petite cornue 1 gramme de chlorure de chaux avec 20 centimètres cubes d'un acide phosphorique à 20 pour 100, et on fit bouillir jusqu'à ce que toute odeur de chlore eût disparu. Précipité par une solution d'argent, le liquide donna $0.077\ AgCl = 2.99$ pour 100 de $CaCl$ qui existaient dans le chlorure de chaux à l'état de mélange. Si celui-ci était un mélange d'hypochlorite de chaux et de chlorure de calcium, on aurait dû trouver au moins 27.04 pour 100 de ce dernier (1).

(1) Dans certains chlorures de chaux, notamment dans ceux un peu vieux, on a trouvé des doses supérieures de chlorure de calcium s'élevant jusqu'à 7.7 pour 100; mais elles étaient toujours de beaucoup in-

Après ces résultats, il ne saurait plus y avoir de doute que dans le chlorure de chaux fraîchement préparé l'hypochlorite de chaux et le chlorure de calcium ne figurent pas comme éléments constitutifs.

II

Maintenant qu'il est bien certain que le chlorure de chaux est réellement une combinaison de chlore et de chaux, il s'agit de savoir s'il se dissout dans l'eau sans altération, ou bien s'il se décompose, sous l'influence de ce liquide, en chlorure de calcium et en hypochlorite de chaux.

Cette dernière manière de voir est celle de Kolb, tandis que, du mémoire de Gœpner, il ressort que celui-ci n'admet pas d'hypochlorite de chaux, même dans la solution de chlorure de chaux.

On ne saurait méconnaître que l'opinion de Kolb ne trouve un appui dans ce fait, constaté surtout par Frésénius et Rose, que, lorsque le chlorure de chaux sec est traité par l'eau, il se dissout d'abord, en quantité prédominante, du chlore *inactif* (chlorure de calcium), et ensuite seulement du chlore actif (hypochlorite de chaux).

Cependant on pourrait aussi expliquer le phénomène d'après Gœpner. En effet, d'après ce chimiste, le chlorure de calcium existe dans le chlorure de chaux, bien que, comme élément étranger, et comme il est facilement soluble dans l'eau, il se dissout le premier, c'est-à-dire avant les autres éléments de ce corps.

Il faut reconnaître cependant que cette dernière explication suppose l'existence, dans le chlorure de chaux, d'une très-grande quantité de chlorure de calcium.

Encore moins ce mode de solubilité du chlorure de chaux se laisse-t-il expliquer, d'après Kolb, par la différence que le chlorure de chaux et ses solutions présenteraient dans la manière de se comporter avec le chlore, sous l'influence de la chaleur et de la lumière. Car, quand même on admettrait la vérité de ces différences, elles ne prouveraient rien, puisque la seule présence de l'eau suffirait pour les expliquer.

Ce qui, au contraire, constituerait une raison importante, notamment si on la rattache à l'observation de Frésénius et Rose, ce serait le dégagement d'acide hypochloreux dans la décomposition de la solution de chlorure de chaux par les acides minéraux (par exemple l'acide sulfurique) ; mais les données des divers observateurs varient, comme on sait, beaucoup à cet égard.

Nous allons aussi, relativement à ce point, faire connaître d'abord les principales de nos propres recherches, qui nous permettront peut-être d'expliquer les observations contradictoires de Kolb et de Gœpner.

D'après nos observations, si, à une solution étendue et filtrée de chlorure de chaux, on ajoute un acide libre (SO^5 . PO^5), en quantité telle que tout l'hypochlorite qui pourrait exister dans le produit n'en soit pas entièrement décomposé ; ou bien, si l'on dirige dans cette solution de l'acide carbonique, *il ne se dégage, au commencement, aucune odeur de chlore* ; l'odeur du liquide est absolument celle d'une solution étendue d'acide hypochloreux. Si, alors, on distille *aussitôt* après l'addition de l'acide, on obtient *seulement* ou *presque seulement* de l'acide hypochloreux.

Si, au contraire, on laisse reposer le liquide pendant quelque temps, une odeur bien caractérisée de chlore se déclare, et ce gaz se trouve, en effet, à côté de l'acide hypochloreux, dans la liqueur distillée. Si, enfin, on ne distille que plusieurs jours après l'addition de l'acide, on obtient exclusivement du chlore ; l'acide hypochloreux qui y existait d'abord est entièrement disparu du liquide, dans lequel on peut trouver maintenant, en outre de chlorure de calcium, des quantités considérables de chlorate de chaux. Ces faits caractéristiques ont pour cause la propriété que possède l'acide hypochloreux de transformer les hypochlorites en chlorates avec dégagement de chlore, réaction qui a lieu d'après les équations suivantes :

---

férieures à celles qu'on aurait pu constater si le chlorure de chaux était réellement un mélange de ces deux composés.

$$a.\quad 5\,CaOClO + 4SO^3 = 4\,CaOSO^3 + CaOClO + 4ClO.$$
$$b.\quad CaOClO + 4ClO = CaOClO^5 + 4Cl.$$

Nous nous réservons pour une autre occasion d'étudier plus à fond ces équations, et nous nous bornerons ici à faire connaître les expériences suivantes, qui sont très faciles à répéter.

a. 50 centimètres cubes d'une solution de chlorure de chaux contenant $2^{gr}.5$ de ce dernier avec 34.6 pour 100 de composé actif, furent mélangés avec $19^{cc}.5$ d'acide sulfurique demi-normal, et distillés.

10 centimètres cubes du liquide distillé, titrés avec de l'arsénite de soude, en exigèrent 3 centimètres cubes.

10 autres centimètres cubes, évaporés avec de l'ammoniaque liquide et titrés avec une solution d'argent au dixième, après addition de $KOCrO^3$, exigèrent $3^{cc}.1$ de cette solution. La liqueur distillée contenait, d'après cela, *presque uniquement de l'acide hypochloreux.*

b. 50 centimètres cubes de la même solution furent mélangés avec une quantité égale de SO^3. Après deux heures, se déclara déjà une odeur de chlore bien nette qui augmentait toujours d'intensité. On distilla au bout de deux jours.

10 centimètres cubes, traités par l'arsénite de soude, en exigèrent $1^{cc}.5$.

10 centimètres cubes, essayés avec de la solution d'argent, en absorbèrent $2^{cc}.2$. Il n'y est donc passé que du chlore presque seul. Le résidu de la distillation n'en contenait plus, celui-ci ayant été mélangé avec un sel de fer double et de l'acide chlorhydrique, et ensuite titré avec du chromate de potasse. $5^{gr}.679$ du sel de fer furent oxydés, ce qui prouve une dose de $0^{gr}.25$ $CaOClO^5$ dans le liquide ; la solution de chlorure de chaux primitive en était exempte.

Si le lecteur attentif a retenu dans son souvenir la réaction de l'acide hypochloreux sur l'hypochlorite de chaux que nous avons indiqué précédemment, et qu'il veuille bien comparer entre elles les données de Kolb et de Gœpner, il ne sera plus surpris de ce que ces assertions paraissent contradictoires ; car il est bien clair que, dans la décomposition du chlorure de chaux par un acide libre, on peut, suivant la manière dont on opère, obtenir soit du chlore, soit de l'acide hypochloreux, soit les deux à la fois.

Mais, de ce qui vient d'être dit, il résulte aussi que le dégagement de chlore seul, qui a lieu lorsqu'on traite par un acide minéral le chlorure de chaux sec, ne prouve pas encore par lui-même l'absence d'hypochlorite de chaux, que nous croyons avoir seulement démontrée d'une manière irréfragable par les expériences que nous avons citées.

Des observations dont nous venons de parler, on peut encore conclure avec certitude que :

Sous l'influence de l'eau, le composé actif du chlorure de chaux sec se décompose en chlorure de calcium et en hypochlorite de chaux qui existent tous deux dans la solution.

III

Nous avons rappelé que, d'après Gœpner, il existe, dans tout chlorure de chaux, outre le composé actif CaOCl, une quantité plus ou moins grande de chlorure de calcium, dont la formation expliquerait les diverses particularités que présente l'action du chlore sur l'hydrate de chaux. Bien entendu que ce chlorure de calcium n'est pas un élément essentiel du chlorure de chaux, mais un élément secondaire et accidentel. Sa présence provient en partie de l'action sur la chaux de l'acide chlorhydrique (dont le chlore ne peut jamais être débarrassé) et en partie du carbonate de chaux que contient en quantité plus ou moins grande la chaux employée pour la fabrication du chlorure de chaux, et qui est décomposé par le chlore en acide hypochloreux et en chlorure de calcium.

Comme, dans le travail de Gœpner, le chlorure de calcium joue un rôle considérable, nous nous arrêterons un peu plus longtemps sur ce point.

C'est tout d'abord un hasard singulier et fatal pour sa théorie, que celui qui fit que les expériences de Gœpner ont été exécutées avec des chlorures de chaux qui contenaient 14 pour 100 et plus de chlorure de calcium. Fondé sur des travaux nombreux et qui, depuis plusieurs années, sont presque journellement répétés dans le laboratoire de cette ville, nous pouvons affirmer qu'une si haute dose de chlorure de calcium, dans le chlorure de chaux fraîchement

préparé, est excessivement rare et ne se rencontre certainement que dans des produits mal réussis ou en voie de décomposition.

Un chlorure de chaux normal et non décomposé, fabriqué d'après les méthodes industrielles et fraîchement extrait des chambres, ne donnera que rarement, lorsqu'on le traitera par le chlore jusqu'à saturation complète, bien entendu, 2 pour 100 de chlorure de calcium libre ; dans les cas ordinaires, cette dose sera encore beaucoup plus petite.

Nous sommes convaincu que tout fabricant raisonnable qui se préoccupe de la composition de ses produits partagera notre avis à cet égard.

De plus, les causes que Gœpner assigne à la formation du chlorure de calcium, bien qu'efficaces, sans doute, ne doivent cependant pas être les seules.

Dans presque tous les chlorures de chaux, même dans ceux fraîchement préparés, on peut toujours trouver de petites quantités de chlorate de chaux. Celles-ci sont, en général, d'autant plus considérables que le chlorure de chaux est plus vieux ; leur accroissement, autant que nous avons pu observer, a lieu dans la même proportion que ce qu'on nomme la décomposition du chlorure et qui arrive lorsque ce dernier a été exposé pendant longtemps à l'air humide. Dans un produit qui s'était décomposé avec un vif dégagement de chaleur et de chlore libre, nous n'avons trouvé, immédiatement après l'*explosion*, en outre de l'hydrate calcaire, que du chlorure de calcium et du chlorate de chaux ; le chlore actif était complétement disparu. Nous communiquons ici cette observation parce qu'elle est éminemment propre à servir de point de départ aux recherches sur le pouvoir explosif du chlorure de chaux. Nous allons en même temps essayer d'expliquer la formation du chlorate de chaux et du chlorure de calcium, tout en admettant que notre explication peut n'être pas nécessairement exacte ni tout à fait suffisante.

Nous partons des faits suivants :

1° Le composé actif du chlorure de chaux est constitué conformément à la formule $CaOCl$.

2° Sous l'influence de l'eau, ce composé se dissocie en $CaCl$ et en $CaOClO$.

A ces faits, nous ajoutons celui-ci :

3° La combinaison $CaOClO$ est décomposée par le chlore en $CaCl$ et $CaOCO^3$, et de manière que $3\,CaOClO = 2\,CaCl + 2\,CaCO^3$. Ce dernier fait n'est pas nouveau, mais les principes chimiques sur lesquels il est fondé et dont nous avons l'intention de faire l'objet d'un autre mémoire n'ont pas encore été étudiés d'une manière suffisante.

Les formules ci-dessus constituent, pour la formation du chlorure de calcium, deux sources nouvelles dont Gœpner n'a pas tenu compte dans son travail. Car, du moment que l'humidité intervient toujours dans la fabrication du chlorure de chaux, il faut admettre que déjà, dans les chambres, une petite partie de $CaOCl$ se décompose en chlorure de calcium et en hypochlorite de chaux, et que celui-ci est ensuite, sous l'influence du chlore humide, décomposé en chlorure de calcium et en chlorate.

Ces réactions ont lieu en réalité ; cela résulte de ce que le chlorure de chaux contient toujours du chlorate, quoique en faible quantité, et cette conclusion s'impose d'autant plus que la formation du chlorate de chaux ne peut être expliquée d'aucune autre manière.

IV

Nous arrivons maintenant à l'exposé d'un fait singulier et intéressant au plus haut degré, qui a fixé l'attention d'un grand nombre de chimistes, mais dont, à notre sens, il n'a pas encore été donné une explication suffisante.

Ce fait, c'est l'impossibilité de transformer par le chlore, quelque quantité qu'on en emploie, toute la chaux en composé actif, de sorte que tout chlorure de chaux contient toujours une certaine quantité de chaux à l'état libre.

Rose et Frésénius avaient pensé que cette portion de chaux, indifférente à l'action du chlore, se trouvait combinée avec du chlorure de calcium qu'ils considèrent comme un élément constitutif du chlorure de chaux, et que, par suite, elle existe *à l'état de chlorure de calcium basique*. 4 équivalents d'hydrate de chaux ne fixeraient que 2 équivalents de chlore, et, par suite, le chlorure de chaux, dont la composition serait représentée par $CaOClO + (CaCl\,2\,CaO) + 4\,HO$, ne pourrait contenir plus de 32.3 pour 100 de chlore actif.

Mais, peu de temps après, Bolley démontra que la formation de chlorure de calcium basique ne saurait être la raison de la présence de l'hydrate de chaux, car il fit voir que ce chlorure lui-même n'est nullement privé du pouvoir d'absorber du chlore.

D'après Kolb, la partie de la chaux sur laquelle le chlore est sans action serait combinée chimiquement d'une manière plus ou moins étroite au composé actif du chlorure de chaux, et ce dernier, considéré à l'état complétement saturé par le chlore, pourrait être représenté par la formule $2(CaOClHO)CaOHO$.

D'après ce chimiste, le chlorure de chaux pourrait fixer au plus 39 pour 100 de chlore.

Mais déjà Graham a montré qu'il est possible de produire du chlorure de chaux avec 42 pour 100 de chlore actif, et Gœpner cite même un chlorure avec 42.84 pour 100 de chlore.

Ces nombres prouvent que tous les efforts pour faire de la chaux libre un élément constitutif du chlorure de chaux sont restés sans résultats.

Gœpner, de son côté, dit que le chlorure de calcium forme autour des particules de la chaux une enveloppe qui les rend inaccessibles à l'action du chlore. Il se fonde sur ce que, ayant traité de la chaux hydratée par l'acide chlorhydrique, il n'a pu en transformer en chlorure de calcium que les 58 pour 100; les 42 autres centièmes ne purent être entamés.

Nous croyons que les nombres qu'il fournit lui-même sont le meilleur argument contre sa manière de voir; car s'il a fallu 87 poids de chlorure de calcium pour empêcher 42 poids de chaux d'être attaqués par l'acide chlorhydrique, il est incompréhensible comment 1 pour 100 et moins de chlorure de calcium (car la plupart des chlorures de chaux n'en contiennent pas davantage) peuvent empêcher 20 pour 100 de chaux environ d'être transformés en chlorure de chaux. De plus, Gœpner dit que le traitement de la chaux hydratée par le chlorure d'hydrogène lui a donné une masse pierreuse, tandis que le chlorure de chaux bien préparé est une poudre fine qui fait poussière lorsqu'on l'agite et qui ne se ramasse sur elle-même que lorsqu'elle est exposée à l'air humide. On voit que l'analogie manque ici complétement et que l'explication de Gœpner, que donne aussi Bolley, n'a pas plus de valeur que celle de Frésénius et Kolb. Où donc alors est le principe de ce phénomène? Ce principe, c'est dans le fait observé d'abord par Graham qu'il faut le chercher, fait qui consiste en ce que *l'hydrate de chaux complétement exempt d'humidité n'est pas attaqué par le chlore*, et, par suite, ne peut être transformé en chlorure de chaux. Et ici il est indifférent, ainsi que nous le montrerons tout à l'heure, que l'hydrate de chaux soit privé de son eau hygroscopique par la chaleur, c'est-à-dire par la dessiccation, ou par une substance avide d'eau comme l'est l'hydrate de chaux lui-même.

Ce dernier ne peut nullement être compté parmi les corps hygrométriques. Dans une atmosphère à 15 degrés, saturée de vapeur d'eau, il absorbe environ 1.15 pour 100 d'eau, qu'il perd entièrement lorsqu'on le chauffe à 60 degrés. L'état de siccité, dans lequel l'hydrate de chaux est ordinairement employé à la fabrication du chlorure de chaux est ordinairement celui que lui donne son pouvoir hygrométrique correspondant à l'humidité de l'air au moment de l'emploi.

La quantité d'eau que l'hydrate absorbe dans ces conditions dépasse rarement de beaucoup 1 ou 2 pour 100, mais n'atteint presque jamais 8 pour 100, comme le prétend Gœpner, car lorsqu'il contient tant d'eau, l'hydrate de chaux est réellement *humide* et tout à fait *hors d'usage* pour la fabrication du chlorure de chaux.

Sur 2 grammes d'un hydrate sec, contenant 1.25 pour 100 d'humidité, on dirigea du chlore gazeux qui avait été affranchi d'acide chlorhydrique et d'eau par du manganèse humide et par du chlorure de calcium.

La quantité de chlore absorbée fut égale aux 30.4 pour 100 du poids de l'hydrate. On mêla alors au même hydrate 1, 2, 3, 4, et enfin 5 pour 100 de chlorure de calcium finement pulvérisé et séché préalablement à 160 degrés. Les mélanges furent traités par le chlore identiquement de la même manière que l'avait été l'hydrate pur.

Ils absorbèrent :

Le mélange à	1	pour 100	de chlorure de calcium	27.1	pour 100 de chlore.
—	2	—	—	25.2	—
—	3	—	—	24.0	—
—	4	—	—	24.0	—
—	5	—	—	0.5	—

L'addition de 5 pour 100 de chlorure de calcium a donc suffi pour détruire presque entièrement le pouvoir absorbant de l'hydrate de chaux.

On ne saurait douter un seul instant que cet effet ne soit dû au pouvoir de fixer de l'eau que possède le chlorure de calcium qui, en retirant l'eau à l'hydrate de chaux, le rend incapable d'absorber du chlore. Il ne saurait être question ici d'une action protectrice mécanique, d'une muraille derrière laquelle, pour parler le langage de Gœpner, l'hydrate de chaux aurait trouvé un abri contre de nouvelles attaques du chlore; car les deux corps mélangés ensemble, à l'état parfaitement sec, peuvent être considérés comme simplement juxtaposés. Un autre trait caractéristique de l'action du chlorure de calcium, c'est que la fixation du chlore cesse tout d'un coup; car nous savons bien, par les recherches de Tchigianjanz, Fricke et Reimer (1), qu'il suffit de la plus minime quantité d'eau pour provoquer l'absorption du chlore, qui continue ensuite d'elle-même parce que de l'eau est continuellement mise en liberté.

C'est par hasard que, pour les expériences qu'on vient de citer, nous avons employé le chlorure de calcium pour absorber l'eau; et il ne faudrait pas en conclure que nous considérons comme la cause de l'hydrate de chaux qui reste libre dans le chlorure de chaux, le chlorure de calcium qui se forme accessoirement dans ce dernier; c'est plutôt le composé actif lui-même qui, dans la plupart des cas, joue le rôle de corps desséchant, vu qu'il possède un pouvoir hygrométrique considérable.

Pour déterminer ce pouvoir d'une manière comparative, nous avons placé sous une cloche, dont l'air était maintenu humide au moyen d'une petite tasse d'eau :

a. 5 grammes de chlorure de chaux fraîchement préparé et séché sur de l'acide sulfurique, qui contenait 20 pour 100 d'hydrate de chaux et 80 pour 100 de composé actif (hydraté); et

b. 5 grammes d'un mélange de 20 pour 100 d'hydrate de chaux et 80 pour 100 de chlorure de calcium, également séché sur l'acide sulfurique,

Ont absorbé :

	a. Le chlorure de chaux.	*b*. Le mélange de chaux et de chlorure de calcium.
Au bout de une heure.....	0.75 pour 100 d'eau.	5.00 pour 100 d'eau.
— trois heures.....	2.10 —	11.20 —
— quatre heures.....	3.08 —	15.48 —
— cinq heures.....	3.88 —	19.10 —
— sept heures.....	4.68 —	25.42 —
— huit heures.....	5.44 —	28.56 —
— neuf heures.....	6.16 —	33.40 —
— dix heures.....	6.86 —	38.32 —
— vingt-quatre heures...	13.70 —	64.00 —
— quarante-huit heures.	20.14 —	98.98 —

D'après cela, le pouvoir hygrométrique du composé actif (hydraté) CaOCl, doit être à celui du chlorure de calcium environ comme 1 est à 5. Que, dans cette circonstance, le premier de ces deux corps se décompose lentement en chlorure de calcium et en hypochlorite de chaux, c'est ce que nous considérons comme très-vraisemblable, mais en même temps comme très-secondaire pour l'explication de la présence de l'hydrate de chaux dans le chlorure de chaux, présence dont la première cause est, d'après ce que nous venons de dire, le pouvoir hygrométrique du composé actif lui-même.

Nous sommes obligés de laisser provisoirement sans réponse la dernière question qui mériterait encore d'être débattue, celle de savoir si, comme l'admet Kolb sans preuve suffisante d'ailleurs, le composé actif CaOCl contient aussi 1 équivalent HO comme élément de constitution, ou s'il est anhydre, comme le soutient Gœpner.

Nous n'avons pas ici, à notre disposition, les appareils nécessaires pour les recherches qu'exige cette question, et les instruments que nous possédons ne sont pas d'une précision suffisante.

(1) *Polytechnisches Journal*, t. CXCII, p. 297.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 23 février. — Du mouvement ondulatoire d'un train de wagons dû à un choc ; par M. H. Résal.

— Sur les eaux acides qui prennent naissance dans les volcans des Cordillières; par M. Élie de Beaumont (suite).

— Détermination des densités de vapeur. — Critique du procédé de M. Croullebois ; par M. H. Sainte-Claire Deville. — C'est au sujet de cette critique, qui paraît on ne peut plus fondée au point de vue du prétendu perfectionnement à la méthode de Gay-Lussac, que M. Dumas a soulagé sa conscience du secret qu'il garde depuis quarante ans. L'occasion était en effet on ne peut plus favorable pour décharger son fardeau sur le dos de M. Croullebois, qui n'en peut mais.

— Sur un procédé imaginé par M. Dulong pour prendre la densité des vapeurs ; par M. Dumas. — « A l'époque où je m'occupais de déterminer la densité des vapeurs des corps qui attaquent le mercure, comme l'iode, et de ceux dont le point d'ébullition est plus élevé que celui de ce métal, comme le soufre, j'ai eu souvent à m'entretenir de ce sujet avec M. Dulong. Il pensait qu'un procédé, dont il avait déterminé les principales conditions, atteindrait le but que je poursuivais. Après avoir assisté à quelques-unes de mes expériences et s'être assuré de l'exactitude de la méthode dont je me servais, l'illustre physicien me fit connaître les conditions de celle à laquelle il avait songé lui-même.

Il se servait d'un ballon de capacité connue, plongé dans un bain à température connue. Ce ballon renfermait une très-petite quantité de la substance, objet de l'expérience, dont le poids était connu. Il communiquait au moyen d'un tube capillaire très-étroit avec un tube barométrique plongeant dans le mercure.

On avait ainsi le poids de la vapeur, son volume, la température et la pression.

La pression étant très-faible, la vapeur était dans les conditions les plus rapprochées de l'état de gaz parfait.

M. Dulong, à qui je soumettais l'objection qui se présente naturellement à l'esprit, c'est-à-dire la condensation probable de la vapeur dans le tube capillaire, m'assura qu'elle n'avait pas lieu.

Il est probable que cette condition se réalise, l'expérience étant effectuée rapidement, et rien ne s'oppose à ce qu'il en soit ainsi, puisqu'on peut s'arranger de manière à n'avoir qu'une lecture à faire, celle qui concerne la pression.

Tout en faisant remarquer que M. Dulong, dont tout le monde connaissait la scrupuleuse réserve, n'a jamais rien publié à ce sujet, je croirais manquer à sa mémoire si je n'indiquais pas en ce moment une méthode qu'il m'avait signalée plusieurs fois comme digne de la confiance des physiciens. »

— Observations de M. Ledieu sur la dernière communication de M. Clausius.

— M. Milne-Edwards donne des nouvelles du voyage de M. l'abbé A. David dans l'ouest de la Chine et présente, de la part de ce savant, une note imprimée contenant la description sommaire de plusieurs oiseaux auxquels il a donné des noms..... de baptême, nous présumons. Ah ! le bel oiseau, etc., etc.

— L'Académie nomme une commission pour dresser une liste de candidats pour remplacer M. Passy, academicien libre décédé.

— Mémoire sur la vessie natatoire, au point de vue de la station et de la locomotion du poisson ; par M. A. Moreau.

— Organogénie comparée de l'androcée dans ses rapports avec les affinités naturelles; par M. A. Chatin. — Mémoire de candidature.

— D'un nouveau mode de ramification observé dans les plantes de la famille des ombellifères ; par M. D. Clos.

— Observations relatives à un récent mémoire de M. Helmholtz, sur la navigation aérienne; par M. W. Fonvielle.

— Histoire de la peste bubonique en Mésopotamie; par M. le docteur J. Tholozan, médecin du fameux schah de Perse que nous avons tous vu à Paris et que l'on voyait parfaitement de la maison d'hydrothérapie de Passy, Fleury-Pascal.

— Note complémentaire aux communications précédentes sur le choléra; par M. Ch. Pellarin. — Il s'agit toujours de la question de priorité sur la transmission du choléra par les déjections de cholériques.

— M. Sandras adresse une note relative à l'allaitement direct des enfants par les vaches.

— M. Puiggari adresse deux mémoires relatifs à ses procédés de dosage de l'azote contenu à l'état de combinaison dans l'atmosphère, les eaux, les terres et les engrais.

— M. Duchemin adresse la lettre suivante au président de l'Académie :

« Au sujet de la boussole à aimants circulaires, qui continue, d'après les dernières dépêches du ministre de la marine, à donner « des résultats satisfaisants » à bord d'un bâtiment du littoral nord, et qui, sur l'ordre de Son Excellence, va être expérimentée maintenant sur l'escadre cuirassée, MM. Becquerel, membres de l'Institut, ont été assez bienveillants pour me suggérer l'idée de reproduire l'action que peut exercer l'aimantation des cercles d'acier sur la limaille de fer. Je n'ai pas voulu avoir pour cela recours à la photographie. J'ai cherché un procédé plus direct et plus rapide. J'ai l honneur d'adresser à l'Académie deux dessins obtenus par la fixation sur le verre de la limaille de fer au moment où cette poussière métallique obéissait à l'action du magnétisme.

Agréez, etc. »

— M. E. Fallières adresse une note relative à un procédé pour empêcher l'invasion du Phylloxera dans les vignes non encore atteintes. — Le procédé consiste dans l'emploi d'un mélange de plâtre et de diverses matières empyreumatiques extraites de la houille, qui, semé sur le sol, éloigne le Phylloxera. Le plâtre peut absorber une quantité considérable de naphtaline ou de goudron, sans perdre l'état pulvérulent qui en permet la facile dissémination à la surface du sol. Ces matières, absorbées par le plâtre, étant retenues par la capillarité, exercent d'ailleurs une longue influence.

— A la suite de M. Fallières, qui seul a obtenu quelques lignes dans le *Compte-rendu*, succède une armée de combattants contre le même insecte; on les renvoie tous à la célèbre Commission du Phylloxera.

— M. Dumas profite de la circonstance pour annoncer que la commission manque de fonds et qu'elle va interrompre ses travaux. MM. Liouville, Élie de Beaumont et Pasteur déplorent cet état de choses, et le Phylloxera qui, jusqu'ici, n'a pas eu beaucoup à souffrir de toute la peine qu'on s'est donnée contre lui, continue sa marche en bravant les Faucon, les Cornu et tous les Marès envoyés à ses trousses.

— Sur les droites qui sont doublement tangentes à la surface, lieu des centres de courbure d'une surface de second ordre; par M. Laguerre.

— Sur le magnétisme permanent de l'acier; par M. E. Bouty. Note présentée par M. Jamin.

— Note sur la distribution et la détermination du thallium; par M. T.-L. Phipson. — « En 1864, j'ai trouvé une quantité considérable de thallium dans du cadmium métallique, acheté à Londres l'année précédente; depuis cette époque, j'ai cherché la présence de ce métal, de temps en temps, dans un grand nombre de substances commerciales, envoyées à mon laboratoire pour y être analysées. Dans ces essais, je n'ai pas fait usage du spectroscope : le métal a toujours été mis en évidence à l'état de sulfure, et généralement il a suffi de 10 à 15 grammes de matière pour l'isoler en quantité fort appréciable.

Il résulte de mes expériences que le thallium est beaucoup plus répandu qu'on ne le croit actuellement, je dirais même qu'il est aussi répandu que le plomb. Je l'ai rencontré surtout dans le cadmium métallique, les pyrites cuprifères de l'Espagne et de Norvége, et dans beaucoup d'autres minerais et produits industriels qui en résultent.

La marche a suivre pour l'isoler est très-simple. Il faut toujours l'avoir à l'état de *protoxyde* pour le doser. Or, dans la marche ordinaire de l'analyse quantitative, le thallium, s'il est présent dans l'échantillon examiné, est toujours ramené à l'état de *peroxyde* et échappe ainsi

avec le fer, soit qu'on précipite ce métal à l'état de sulfure, soit qu'on l'isole à l'état de peroxyde ou de sel basique insoluble. Pour la recherche et le dosage du thallium, j'obtiens d'abord une solution du minerai dans l'*eau régale*; cette solution, étendue convenablement et fort acide, est débarrassée des métaux précipitables par l'hydrogène sulfuré. La liqueur filtrée est ensuite chauffée à l'ébullition (et autant que possible à l'abri de l'air), pour en chasser l'excès de gaz sulfhydrique; elle est alors traitée par un léger excès de carbonate de soude et filtrée rapidement pendant qu'elle est encore chaude. Dans la liqueur filtrée, le sulfure d'ammonium précipite complétement le thallium à l'état de sulfure. »

— Sur la présence d'argent métallique dans la galène; par M. T.-L. Phipson. — En dosant l'argent dans un échantillon de galène provenant d'une mine de Cornouailles, j'ai trouvé beaucoup plus d'argent que d'ordinaire, et, en examinant l'intérieur du minerai à l'aide d'un microscope à faible grossissement, j'ai vu qu'il était pénétré partout de minces filaments d'argent, qui, dans certains endroits, ressemblaient à des anastomoses de toile d'araignée.

— Recherches anatomiques sur le rachitisme de la colonne vertébrale; par M. P. Bouland.

— Aperçu géologique sur l'île de Kos; par M. H. Gorceix.

— Sur un nouvel appareil pour enregistrer la direction des nuages; par M. H. de Parville. — L'auteur décrit un nouvel appareil pour déterminer la direction des vents supérieurs. Il était nécessaire, dans des recherches poursuivies par l'auteur, d'avoir la direction des nuages avec une grande précision; or, les méthodes employées jusqu'ici ne permettent pas d'atteindre ce résultat. En effet, quand on note la direction du vent en suivant les nuages de l'œil, la direction obtenue varie sans cesse avec le point de vue. Observe-t-on un peu à droite ou à gauche du zénith, par un effet de perspective, les nuages paraissent suivre des directions variables.

On a l'habitude, dans les bons observatoires météorologiques, de suivre les nuages sur une petite glace qui les reflète. On arrive à des résultats meilleurs, mais l'œil est encore sujet à se tromper facilement dans l'interprétation optique de la direction de l'image. Voici comment la difficulté paraît pouvoir être tournée.

Que l'on imagine une tablette en bois de 30 centimètres de longueur sur 25 de large, supportée sur un pied. Au milieu de la tablette s'élève transversalement une glace sans tain qui partage le plan en deux parties égales. Sur la portion de gauche est appliquée horizontalement une glace étamée; sur la portion de droite, on place une feuille de papier.

Les nuages qui passent au zénith se réfléchissent sur la glace horizontale; l'observateur, en dirigeant ses regards à travers la vitre verticale, voit se reproduire sur le papier l'image des nuages, absolument comme en chemin de fer le voyageur voit courir son image à travers la vitre de la portière, par un effet d'optique bien connu et dont on tire partie au théâtre pour produire des spectres.

L'observateur n'a plus qu'à suivre sur le papier, avec un crayon, la trace des nuages. Sur la glace étamée est gravée une rose des vents et installée une petite boussole. Les divisions de la rose se reproduisent de même sur le papier. On peut donc lire immédiatement, à un degré près, la vraie direction des courants supérieurs.

Cet « aménographe spectral » nous semble avantageux, en ce que l'opérateur peut conserver la trace du vent, et que les observations relevées dans des conditions toujours identiques deviennent rigoureusement comparables.

— Sur trois nouveaux squelettes humains découverts dans les grottes de Menton; par M. E. Rivière.

— Sur la culture des pins dans le centre de la France; par M. de Berague.

A cinq heures, l'Académie se forme en Comité secret.

Séance du 2 mars. — Considérations sur le caractère propre du principe de correspondance; par M. Chasles.

— Sur le mouvement descendant des trombes solaires et terrestres, et sur la formation de leurs gaînes opaques. Réponse à M. le docteur Reye; par M. Faye.

— Sur les eaux acides qui prennent naissance dans les volcans des Cordillières (fin); par M. Boussingault. — Dans cette dernière partie, l'auteur cherche à expliquer à l'aide de

quelle réaction se produisent les acides sulfurique et hydrochlorique dans les volcans. — « De l'ensemble de mes recherches, dit en terminant M. Boussingault, il résulte que, à des températures comprises entre le rouge sombre et le rouge cerise, en d'autres termes, entre 700 et 900 degrés, la vapeur d'eau, en agissant sur un mélange de chlorure et de sulfates alcalins ou terreux en contact avec une roche riche en silice, telle que le trachyte, développe de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique, dont une partie peut être entraînée en nature par le courant de gaz chlorhydrique et de vapeur aqueuse. A une température beaucoup plus élevée, celle de la liquéfaction des laves, à la chaleur blanche, c'est-à-dire à 1300 degrés, la silice, avec l'intervention de la vapeur d'eau, déterminera toujours une production de gaz chlorhydrique, mais le concours de ce gaz ne sera plus indispensable à la décomposition des sulfates mêlés aux chlorures, la roche siliceuse suffisant pour l'effectuer en vitrifiant leurs bases, et alors l'acide sulfurique sera dissocié en gaz oxygène et en acide sulfureux.

En résumé, la présence simultanée des chlorures et des sulfates dans les roches ignées permet d'expliquer la formation de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique dans les émanations des cratères, des fumerolles, et, par suite, l'apparition de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique libres dans les eaux thermales qui prennent naissance dans les volcans des Cordillières équatoriales. »

Si nous avons un jour un peu de place, nous reproduirons ce mémoire *in extenso*, comme le fait en ce moment un de nos confrères.

— Météorologie du mois de janvier 1874, à Tougourt; par M. Charles Sainte-Claire Deville.

— Observations des protubérances solaires, pendant le dernier trimestre de 1873, etc., etc.; par le Père Secchi.

— M. Élie de Beaumont fait part à l'Académie de la douloureuse nouvelle de la mort de M. Jacques-Adolphe-Lambert Quetelet, directeur de l'Observatoire de Bruxelles, secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences de Belgique.

MM. Chasles, Charles Sainte-Claire Deville et Dumas expriment tour à tour le profond chagrin que leur cause la mort de ce vénérable savant et si excellent homme.

M. Quetelet, nous apprend le *Dictionnaire* si commode de M. Vapereau, né à Gand, le 22 février 1796, devint, à dix-huit ans, professeur de mathématiques au collége de cette ville, et, cinq ans après, à l'Athénée de Bruxelles. En 1824, le roi Guillaume l'envoya compléter ses études astronomiques à Paris, d'où il rapporta, après deux années de relations avec les savants français, le plan de l'Observatoire qui fut créé à Bruxelles en 1826 et dont on lui confia la construction et la direction qu'il occupe encore, écrivait l'auteur de cette notice, en 1865, et nous ajouterons qu'il a occupée jusqu'à sa mort. — M. Quetelet était l'auteur d'un grand nombre de mémoires. « C'était, dit avec justice M. Élie de Beaumont, l'un des statisticiens les plus éminents de l'Europe. » M. Quetelet avait publié, il y a plusieurs années, un ouvrage en deux volumes sur la physique du globe.

Nous avions été souvent en rapport avec l'honorable défunt, et lors du projet de journal quotidien consacré aux sciences que nous voulions fonder après la révolution de 1848, nous avions obtenu de lui promesse de concours et adhésion chaleureuse, ainsi que celles de son compatriote Jobard, adhésions qui nous en firent obtenir beaucoup d'autres. Toutes ces adhésions furent imprimées à cette époque.

Sans le rétablissement du timbre, qui arriva pendant que nous étions prêts à paraître quotidiennement, ce journal se fondait et se continuerait encore aujourd'hui, car nos lecteurs savent que nous savons persévérer et que nous nous soucions fort peu de la petite guerre des impuissants et des envieux.

— Sur la réduction des formes bilinéaires; par M. C. Jordan.

— Sur la réfraction des gaz; par M. Mascart.

— Organogénie comparée de l'androcée, dans ses rapports avec les affinités naturelles; par M. A. Chatin. Second mémoire de candidature.

— Espèces nouvelles du genre *Dipterocarpus*; par M. J. Vesque. — Ce mémoire contient cette phrase assez étonnante : « Le travail dont j'ai l'honneur de présenter une première partie à l'Académie a été entrepris *avec l'autorisation* de M. Brongniart et sous *la direction* de

M. Decaisne, d'après les immenses collections faites à Bornéo par M. Beccari. » Voilà un savant timide et bien appris qui fera certainement son trou au Muséum.

— Projection gnomonique de la surface terrestre sur un cube circonscrit à la sphère; par M. J. Thoulet.

— Sur un nouveau signe de la mort tiré de la pneumatose des veines rétiniennes; par M. E. Bouchut. — Au moment de la mort, il se dégage du sang veineux des gaz qui s'y trouvent normalement emprisonnés et qui forment une pneumatose des veines.

La pneumatose des veines rétiniennes est facilement appréciable avec l'ophthalmoscope, et elle constitue un signe immédiat et certain de la mort. Chez l'homme qui vient de mourir, la pneumatose des veines rétiniennes est indiquée par l'interruption de la colonne sanguine de ces veines, phénomène comparable à celui qu'on observe dans la colonne interrompue d'un thermomètre à alcool coloré.

— Description géométrique de quelques théorèmes au moyen de la considération d'une rotation infiniment petite; par M. A. Mannheim.

— Orbite apparente et période de révolution de l'étoile double γ de la Couronne; par M. C. Flammarion.

— Sur le mode de production de certains courants d'induction; par M. A. Gaiffe, le grand allumeur de l'Assemblée nationale. — « En expérimentant l'appareil d'induction que j'ai installé à l'Assemblée nationale pour allumer le gaz des séances, j'ai remarqué les faits suivants :

1° Lorsque, la bobine étant mise en marche, il arrive qu'elle se décharge par une étincelle éclatant entre un de ses paratonnerres et le sol, il naît, dans le système de câbles chargé de conduire le courant tour à tour à chacun des lustres, et qui ne communique d'une manière permanente qu'avec un des pôles de la bobine, il naît, dis-je, des courants qui allument un nombre variable de becs de gaz.

2° Lorsqu'on ferme le courant par un des câbles, non-seulement le lustre qui lui correspond s'allume, mais quelques becs des autres lustres s'allument aussi.

3° Lorsque la bobine ne se décharge ni sur elle-même, ni sur un des fils de retour, elle peut marcher pendant fort longtemps sans que le câble principal qui communique avec elle laisse échapper la plus petite étincelle.

Il y avait là des phénomènes que je résolus d'examiner de près, et, dans ce but, je construisis les appareils que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie.

— De l'influence des substances albuminoïdes sur les phénomènes électro-capillaires; par M. Onimus. « Lorsque deux liquides hétérogènes sont séparés par une membrane organique ou par un espace capillaire, ils donnent naissance, comme l'a montré M. Becquerel, à un courant électrique qui est capable de produire des effets chimiques et mécaniques. On obtient ainsi des réductions de métaux et des doubles décompositions qui n'ont pas lieu dans les conditions ordinaires. J'ai observé que, dans beaucoup de cas, l'interposition d'une couche de substance albuminoïde (blanc d'œuf, albumine du sang) entre les deux liquides pouvait déterminer les mêmes phénomènes électro-chimiques. »

— Nouvelles recherches sur l'épuisement physiologique de la levûre de bière et remarques à l'occasion d'une récente communication de M. Schutzenberger sur le même sujet; par M. A. Béchamp.

— De l'action du chloral sur l'albumine; par M. Byasson. — L'auteur conteste l'exactitude de plusieurs faits annoncés par M. Personne, entre autres celui de la combinaison du chloral avec l'albumine. Il dit avoir aussi signalé dans son mémoire datant de 1871 son action si remarquable comme agent de conservation des matières animales, signalée déjà par divers savants, et, en particulier, par MM. Hirn et Dujardin-Beaumetz. L'auteur dit avoir indiqué depuis longtemps à M. Ch. Robin le parti qu'on pouvait tirer de la propriété antifermentescible du chloral pour la conservation de certaines préparations histologiques.

— De l'anesthésie produite chez l'homme par les injections de chloral dans les veines (suite); tétanos traumatique traité par les injections. Guérison. Note de M. Oré. — Nous rappellerons au sujet de ces communications que le rapport officiel du Congrès de Bordeaux contient un très-long mémoire sur cette question creusée avec beaucoup de soin par ce savant.

— Sur l'œdème aigu angioleucitique; par M. Quinquaud.

— Observations sur la formation des pierres chez les écrevisses; par M. Chautran.

— M. le général Morin présente à l'Académie la dernière livraison de la *Revue d'artillerie* et le n° 22 du *Mémorial de l'officier du génie*. — Dans ce dernier recueil, nous trouvons la suite des recherches de M. le capitaine Fritsch, sur la dynamite. Nous avons depuis longtemps prié un de nos collaborateurs d'analyser la monographie fort complète de l'auteur sur cette question; nous espérons que le nouveau volume que nous venons de lui faire parvenir hâtera son travail qu'il nous annonce devoir être très-intéressant.

— Comité secret.

Séance du 9 mars. — Note sur la théorie de la houle, par M. H. Résal.

— Sur un nouveau spiral réglant des chronomètres et des montres; par M. Phillipps. — Lors du voyage que j'ai fait à cette époque dans le canton de Neuchâtel, pendant l'automne de 1871, j'ai eu l'occasion de dire à plusieurs des habiles artistes et régleurs de Locle que je pensais qu'on pouvait rendre les spiraux plats encore plus conformes à la théorie et les perfectionner au point de vue de l'isochronisme, en les munissant, en outre de la courbe terminale théorique extérieure, d'une seconde courbe terminale théorique intérieure correspondant à l'autre extrémité du spiral.

Cette indication a été suivie, et, dès l'année 1872, six chronomètres munis de spiraux à double courbe théorique ont subi les épreuves du concours à l'Observatoire de Neuchâtel. Voici les résultats des épreuves d'isochronisme, tels qu'ils sont constatés dans le *Rapport annuel* de 1862. En voici le résumé.

« 88 chronomètres à spiral plat, avec une seule courbe terminale théorique extérieure, ont « donné une variation diurne moyenne, du plat au pendu, de $1^s.97$.

« 6 chronomètres à spiral plat, avec double courbe théorique, ont donné une variation diurne moyenne, du plat au pendu, de $0^s.67$. »

— Recherches sur la dissociation cristalline (suite); évaluation et répartition du travail dans les dissolutions salines; par MM. P.-A. Favre et C.-A. Valson. — Lorsqu'on dissout un sel dans l'eau, on reconnaît que les volumes du sel et du dissolvant éprouvent des variations qui sont intimement liées aux actions moléculaires mises en jeu pendant le phénomène. Nous avons déja présenté précédemment un ensemble de résultats auxquels conduit l'étude de ces variations de volume. Nous donnons aujourd'hui quelques résultats nouveaux en comparant, au point de vue des volumes, les liqueurs salines normales des acides et des bases qui leur donneraient naissance.

Voici quelques résultats très-curieux obtenus par ces chimistes:

Lorsqu'on met en présence une liqueur acide et une liqueur basique, de l'acide sulfurique et de la potasse, par exemple, la combinaison se fait avec un dégagement de chaleur souvent considérable; on pourrait s'attendre, en conséquence, à ce que, après la combinaison, on aura à constater une contraction de volume, de manière que le volume final soit moindre que la somme des volumes primitifs des deux liqueurs. C'est ce qui arrive, en effet, pour les sels d'ammonium, ainsi que cela résulte du tableau III; mais le même tableau montre que l'inverse a lieu pour les sels de potassium et de sodium. Pour ces sels, le volume final est sensiblement supérieur à la somme des deux volumes primitifs; il s'est produit une véritable détente des liquides, quoiqu'il y ait eu cependant une combinaison accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable.

Pour se rendre compte de ce qui se passe, il convient de remarquer qu'on se trouve en présence d'un phénomène complexe. On a d'abord, dans la formation du sulfate de soude, par exemple, deux liqueurs renfermant: l'une, de l'acide sulfurique SO^4H, et l'autre, de la soude NaO, tandis que, dans la liqueur finale, il y a eu échange des radicaux K et H dans les composés SO^4H et NaO; de sorte qu'elle renferme alors du sulfate de sodium SO^4Na, et que de l'eau HO s'y est ajoutée. Par suite, on peut concevoir que le phénomène se passe de la manière suivante:

Dissociation de SO^4H en SO^4 et H	*froid.*
Dessociation de NaO en Na et O	*froid.*
Association de SO^4 et Na pour former SO^4Na	*chaleur.*
Association de H et O pour former HO	*chaleur.*
Augmentation de volume des liqueurs normales élémentaires après leur mélange	*froid.*

On a donc diverses réactions élémentaires dont les unes donnent du froid, les autres de la chaleur, et, comme le résultat final est un dégagement de chaleur assez considérable, il en résulte que les réactions accompagnées de chaleur l'emportent sur celles qui produisent du froid. Ainsi, dans l'exemple que nous avons choisi, les quantités de chaleur dégagées dans la formation de SO^4Na et de HO surpassent les quantités de chaleur qui expriment la formation de SO^4H et de NaO, malgré l'augmentation de volume des liqueurs après qu'elles ont réagi l'une sur l'autre.

Ajoutons encore une remarque relative aux contractions de volume produites par la dissolution de la potasse et de la soude. Lorsqu'on dissout une substance dans l'eau, il y a ordinairement une contraction de volume, mais qui est en général moindre que le volume du corps dissous; de sorte que, si la dissolution se fait dans 1 litre d'eau, le volume final sera supérieur à 1 litre. Pour quelques corps, tels que le sulfate d'alumine et le carbonate de soude, la dissolution se fait sans variation sensible du volume du litre; mais nous n'avions pas encore rencontré de substances pour lesquelles le volume final fût moindre que le volume du dissolvant. La potasse et la soude sont les seuls qui nous aient offert cette particularité. Il résulte, en effet, du tableau I que si dans 1 litre d'eau on fait dissoudre 1 équivalent de potasse KO, le volume final sera seulement de 996 centimètres cubes. Pour la soude, on a une contraction plus forte encore, puisque le volume final se réduit à 987 centimètres cubes; de sorte que la contraction se compose d'abord du volume du corps dissous et, en outre, de 13 centimètres cubes.

— Sur une disposition particulière du micromètre à fils mobiles, proposée pour les lunettes qui serviront à l'observation du passage de Vénus sur le soleil; par M. Ph. Hatt.

— Nouvelle Note sur les vagues de hauteur et de vitesse variables; par M. L.-E. Bertin. (Présentée par M. Résal.) — Le but de cette Note est de présenter les équations de certaines ondes que l'on rencontre fréquemment en mer, et que, de même que le clapotis, on peut considérer soit comme des mouvements élémentaires, à cause de la simplicité de leurs lois, soit comme des mouvements composés, parce qu'on les obtient par la superposition de plusieurs houles.

Le degré d'exactitude avec lequel ces équations satisfont aux lois de l'hydrostatique est le même que dans la théorie du clapotis. L'eau est supposée infiniment profonde; pour tenir compte d'une profondeur limitée, on aurait à apporter aux formules les mêmes corrections approximatives que dans la théorie de la houle.

— Sur la dispersion des gaz; par M. Mascart. (Deuxième Note.)

— Sur les longueurs d'onde et les caractères des raies violettes et ultraviolettes du soleil, données par une photographie faite au moyen d'un réseau; par M. H. Draper.

— Organogénie comparée de l'androcée, dans ses rapports avec les affinités naturelles; par M. A. Chatin.

— M. Decharme, qui a récemment attiré l'attention de l'Académie sur le givre artificiellement produit à l'aide de l'évaporation du sulfure de carbone, envoie des photographies représentant l'image du givre naturel à côté de ce givre artificiel. On se rappelle qu'il suffit, pour produire le givre artificiel, de verser dans un verre un peu de sulfure de carbone, de plonger une bande de papier buvard enroulée en flèche. Le liquide monte par le papier, s'évapore; le froid résultant amène la congélation de la vapeur d'eau atmosphérique, combinée sans doute au sulfure de carbone. On obtient ainsi rapidement des cristaux de glace.

— M. Berthelot fait remarquer, à ce propos, qu'il ne faut pas oublier que les cristaux de givre ainsi produits ne sont pas des cristaux d'eau pure, mais des cristaux d'hydrate de sulfure de carbone. L'éther, en pareil cas, donne également des cristaux d'hydrate: ce sont des cristaux de composés parfaitement définis, qu'il ne faut pas confondre avec le givre d'eau pure.

— M. Marié Davy adresse l'*Annuaire météorologique et agricole* de l'Observatoire de Montsouris, pour 1874, avec deux Notices, dont l'une signée de M. Albert Lévy, ancien élève de l'École polytechnique, physicien de l'Observatoire, *Sur le rôle de l'air atmosphérique en agriculture*, présente un véritable intérêt à différents points de vue. L'Observatoire de Montsouris pourra, en effet, imprimer aux recherches agricoles une activité très-grande en appréciant l'influence des variations du temps sur la marche des récoltes et en fournissant des données d'analyses précieuses aux cultivateurs. L'*Annuaire* de 1874 renferme, à cet égard, des chiffres qui seront très-appréciés des cultivateurs.

— M. Louis Figuier fait hommage du XVIIe volume de son *Année scientifique et industrielle* (1874), résumé du mouvement scientifique en France et à l'étranger, ouvrage bien connu maintenant du monde savant.

— M. A. Hatzfeld adresse une Note relative à l'emploi du sulfate de cuivre, comparé au tannate de fer comme agent conservateur des bois.

Cette Note, adressée en réponse à une communication récente de M. Boucherie, est accompagnée d'échantillons de bois de diverses essences qui ont été placés, à diverses reprises, dans des solutions bouillantes d'acide tannique du commerce. D'après les résultats obtenus par lui, l'auteur pense que le dernier mot n'est pas dit au sujet des matières à employer pour la conservation des bois, et que l'industrie pourra trouver des matières plus efficaces et à plus bas prix que le sulfate de cuivre.

— M. Grimaud (de Caux) adresse deux observations tendant à confirmer l'efficacité de la submersion des vignes contre le phylloxera.

— MM. Teyssier, Lecoq, Lanza, Michaud, Bertre et E. Robert adressent, chacun de leur côté, des Notes ayant également pour but la destruction de l'insecte.

— M. le Ministre de l'agriculture et du commerce adresse, dans cette même séance, le Rapport imprimé de la commission départementale de l'Hérault, relativement au procédé de submersion des vignes.

— Enfin, un de nos abonnés, M. Grison, chimiste manufacturier à Lisieux, s'inspirant sans doute du désir que nous avions manifesté, dans le *Moniteur scientifique* (1), qu'on essayât l'action des amers contre le phylloxera, nous adresse une Note sur de premières expériences faites avec de l'aloès et le picrate de soude. Or, il a reconnu l'innocuité de ces substances sur les plantes et leur réussite complète pour éloigner tous les insectes nuisibles.

Ces substances peuvent s'employer soit mélangées à du terreau, de manière à en faire une pâte épaisse humectée avec de l'eau, soit en les dissolvant dans l'eau et en arrosant chaque pied de vigne. L'auteur donne, dans sa Note, un *modus faciendi* complet sur la manière d'opérer et engage les agriculteurs à s'adresser à lui pour des renseignements plus complets; il prie surtout ces derniers d'opérer en grand, ce qu'il lui est impossible de faire.

— Réponse à une réclamation de priorité de M. Béchamp; par M. P. Schutzenberger. — « Je me suis trouvé, il est vrai, sur un terrain déjà exploré par M. Béchamp, comme je l'ai indiqué, du reste; mais ce qui prouve que le sujet était loin d'être épuisé, et que j'ai apporté autre chose que des faits connus, c'est que j'ai pu démontrer la formation de *carnine*, de *xantine*, de *sarcine*, de *guanine*, tous corps fort intéressants, qui étaient restés cachés, jusqu'à présent, dans le résidu sirupeux signalé par M. Béchamp. Ces corps établissent, entre la levûre et les cellules animales, un lien plus marqué que la leucine, qu'on a trouvée même dans les végétaux d'un ordre supérieur. »

— M. de Tastes rappelle que les froids qu'il avait annoncés dans la première quinzaine de Mars se sont réalisés. Voilà une prédiction réussie, qui, jointe à celle de M. Charles Deville, va populariser les astronomes du baromètre.

— Recherches sur l'origine des éléments lithologiques des terrains tertiaires et quaternaires des environs d'Oran; par M. Bleicher.

---

(1) Voici ce que nous écrivions, numéro de mai 1872, p. 402 : « L'aloès qui, pour son amertume, a été conseillé contre les insectes, devrait être aussi essayé et l'acide picrique également. » — Dans un autre numéro, postérieur à celui que nous citons, nous avons insisté plus vivement encore sur le désir que nous avions de voir essayer les amers. D^r^ Q.

— M. des Cloizeaux présente à l'Académie, de la part de M. A. Nordenskioeld, un certain nombre de photographies prises au Spitzberg, à la fin du séjour que l'expédition suédoise au pôle nord, dirigée par M. Nordenskiœld, a été condamnée à y faire pendant l'hiver de 1872 à 1873.

Plusieurs de ces photographies représentent les beaux glaciers situés sur divers points de la côte du Spitzberg nommés Smerenberg Bay, Foul-Bay, Skans Bay et Fair Haven; une autre, datée d'avril 1873, montre les trois principaux bâtiments de l'expédition pris à Mossel-Bay au milieu de la mer de glace qui les avait enfermés dès la fin de 1872.

A ces vues intéressantes est joint le *portrait* de la plus grande masse de fer météorique connue, celle qui a été découverte avec plusieurs autres de moindre dimension, à Ovifak, au Groënland, par M. Nordenskiœld, en 1870. Cette masse, dont M. Daubrée a déjà entretenu l'Académie, pèse 21.000 kilogrammes et elle vient d'être amenée à Stockholm pour y être déposée dans le Musée royal.

— Note sur le palladium hydrogéné; par MM. L. Troost et P. Hautefeuille. — La remarquable propriété que possède le palladium d'absorber jusqu'à 982 fois son volume de gaz hydrogène, découverte par Graham, a été d'abord présentée par ce chimiste comme un phénomène se rapprochant de la dissolution ou de la condensation, et pour lequel il a créé le terme *occlusion*.

Plus tard Graham a admis que le palladium forme avec l'hydrogène un alliage à « équivalents égaux. » Cette opinion est formulée dans le Mémoire où il établit que la densité du palladium chargé de 800 à 900 volumes d'hydrogène est sensiblement inférieure à celle du métal pur, que la ténacité et la conductibilité électrique diminuent, comme dans le cas des alliages en général, et que le magnétisme augmente comme dans le cas d'une combinaison de palladium avec un métal très-magnétique.

Les conclusions de Graham ont été généralement acceptées bien que le maximum de 982 volumes d'hydrogène fixés ne corresponde, comme le remarque l'auteur lui-même, qu'à 0.772 d'équivalent d'hydrogène pour 1 équivalent de palladium (H = 1, Pa = 106.5).

M. Favre, dans un travail récent, a admis comme Graham que « l'hydrogène se fixe sur son équivalent de palladium, » en se fondant sur ce que, dans les limites de son expérience, le métal, en absorbant des poids égaux d'hydrogène, dégage des quantités sensiblement égales de chaleur.

Nous allons établir que le phénomène est plus complexe qu'on ne l'avait supposé jusqu'ici.

Nous examinerons successivement les deux points suivants : l'hydrogène forme-t-il véritablement une combinaison avec le palladium ou se dissout-il simplement dans ce métal? 2° dans le cas où il y aurait combinaison, quelle est la formule du composé produit?

Voici comment ces habiles et ingénieux chimistes terminent leur Mémoire, après avoir exposé la série de toutes leurs expériences :

« En résumé, nos expériences établissent que le palladium forme avec l'hydrogène une combinaison définie dont la formule est Pa^2H. Cette combinaison, une fois formée, peut dissoudre du gaz hydrogène, à la façon du platine, et en quantité variable avec son état physique. Cette propriété du composé Pa^2H explique la différence des résultats numériques obtenus par Graham, suivant qu'il employait le palladium en fil ou en éponge.

« Dans une prochaine communication, nous montrerons que le potassium et le sodium forment avec l'hydrogène des combinaisons dont les formules sont : K^2H, Na^2H (K = 39, Na = 23). Ces composés forment avec le palladium hydrogéné Pa^2H une série parallèle à celle dont M. Wurtz a trouvé le premier terme dans la combinaison du cuivre avec l'hydrogène Cu^2H^2 (Cu = 63.50), et à laquelle il a donné le nom d'*hydrure de cuivre*. »

— Nouvel appareil pour doser les tannins contenus dans les diverses matières astringentes employées dans la tannerie. Note de M. A. Terreil. — Aucune méthode n'a été indiquée jusqu'à présent, pour doser, d'une manière commerciale, le tannin contenu dans les matières astringentes employées dans la tannerie : les procédés des laboratoires présentent de trop grandes difficultés d'exécution pour être pratiqués dans l'industrie. Je viens donc combler cette lacune en proposant un procédé de dosage très-simple, pouvant être exécuté par les personnes les moins exercées aux pratiques de la chimie ; ce procédé est fondé sur l'ab-

sorption de l'oxygène par le tannin en présence des liqueurs alcalines, dans un appareil spécial.

L'appareil que j'ai fait construire pour doser le tannin consiste en un tube de verre de 0m.020 de diamètre et d'environ 130 centimètres cubes de capacité, gradué en centimètres et demi-centimètres cubes : il se ferme à la partie supérieure avec un bouchon à l'émeri ; la partie inférieure est effilée et porte un robinet en verre : entre ce robinet et le zéro de la graduation se trouve un espace de 20 centimètres cubes, dans lequel on introduit la liqueur alcaline ; on peut donner à cet appareil des proportions plus grandes.

La solution alcaline que j'emploie est une solution de potasse caustique, contenant le tiers de son poids de cet alcali.

J'ai déterminé d'abord la quantité d'oxygène qu'un poids connu de tannin pur peut absorber dans l'appareil en prolongeant l'essai pendant vingt-quatre heures, et j'ai reconnu que 0gr.100 de tannin absorbent 20 centimètres cubes d'oxygène.

Ce point étant une fois déterminé, on opère de la manière suivante :

On réduit la matière astringente en poudre aussi fine que la nature de la substance le permet ; on en pèse 0gr.100 à 0gr.200, que l'on enveloppe dans un peu de papier non collé.

D'autre part, on introduit la solution de potasse dans le tube jusqu'au zéro, en aspirant par le haut du tube la liqueur alcaline, dans laquelle on fait plonger l'extrémité effilée tout en ouvrant le robinet que l'on ferme ensuite ; on incline le tube et l'on fait glisser dans l'intérieur le papier contenant la substance pesée ; on ferme l'appareil et on le redresse pour faire arriver la matière dans la dissolution alcaline ; on note la température et la pression, puis on agite le tube en le tenant par ses extrémités, pour éviter l'échauffement de l'air.

Le liquide se colore immédiatement en jaune brun ; on renouvelle de temps en temps l'agitation ; on plonge l'extrémité effilée du tube dans l'eau et l'on ouvre le robinet avec précaution ; il se produit une absorption ; on referme le robinet lorsqu'on voit le liquide coloré descendre par la pointe effilée ; quelquefois, dans les premiers temps de l'opération, au lieu d'une dépression, on observe une dilatation de l'air du tube par suite de l'élévation de température que détermine la réaction chimique : si le liquide coloré sort par la pointe effilée, on ferme immédiatement le robinet.

Après vingt-quatre heures, l'opération est terminée ; on plonge l'appareil en entier dans l'eau, pour l'amener à la température ambiante, puis on ouvre le robinet, sous l'eau, pour déterminer l'absorption finale ; cette absorption étant complète, on ferme le robinet, et on lit sur la graduation du tube la quantité d'oxygène absorbé, en tenant compte de la température et de la pression : sachant que 0gr.100 de tannin absorbent 20 centimètres cubes d'oxygène, il est facile alors d'apprécier la richesse en tannin de la matière analysée.

Si la substance à essayer est liquide ou en dissolution, on la pèse dans un petit tube bouché, que l'on introduit dans l'appareil, en le faisant glisser sur la paroi inclinée ; il faut, dans ce cas, noter avec soin le volume que ce petit tube fait occuper au liquide alcalin, au-dessus du zéro, et en tenir compte dans l'observation de l'oxygène absorbé.

En traitant directement les substances astringentes réduites en poudre fine par une liqueur alcaline, comme je viens de le dire, on considère l'absorption de l'oxygène comme étant le résultat de l'action de l'alcali sur le tannin seul ; cependant on sait qu'il existe dans les végétaux d'autres matières organiques qui possèdent également la propriété d'absorber l'oxygène en présence des alcalis, et dont il faudrait tenir compte s'il s'agissait de dosages d'une grande précision ; mais, au point de vue industriel, la méthode que je propose donne des résultats analytiques suffisamment exacts.

Je donnerai ici, en terminant, quelques dosages de tannin contenu dans diverses matières employées en tannerie, et qui ont été faits par le procédé que je viens de décrire :

Écorce de chêne (tan)	7.20	pour 100
Extrait sec de châtaignier	61.26	—
Kino jaune en poudre	64.33	—
Noix de Berrick en poudre	42.19	—
Gousses d'acacia	40.43	—
Cachou noir (gambier noir en bloc)	54.37	—
Cachou jaune (gambier jaune en bloc)	77.34	—

Ce travail a été fait dans le laboratoire des Hautes Études du Muséum, dirigé par M. Fremy.

— A quatre heures et demie, l'Académie se forme en Comité secret pour discuter les titres des candidats et les classer par ordre alphabétique, comme d'habitude. Voici le résultat de cette discussion et la Note insérée à ce sujet dans le *Compte-rendu*.

— La Section de Médecine et de Chirurgie, par l'organe de son doyen, M. Andral, présente la liste suivante de candidats à la place vacante dans son sein par suite du décès de M. Nélaton :

En première ligne.....	M. Gosselin.
En deuxième ligne, par ordre alphabétique.....	M. Broca.
— —	M. Demarquay.
— —	M. Richet.
En troisième ligne, par ordre alphabétique.....	M. Marey.
— —	M. Vulpian.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

La séance est levée à six heures trois quarts.

Séance du 16 mars. — M. le Président de l'Institut invite l'Académie à désigner l'un de ses membres pour la représenter, comme lecteur, dans la prochaine séance trimestrielle qui doit avoir lieu le mercredi 8 avril 1874.

— M. le Secrétaire perpétuel annonce que la première partie du tome XLI de ses Mémoires est en distribution au secrétariat. Ce volume, que nous avons retiré, *non du secrétariat, bien entendu*, mais de chez F. Didot, contient le recueil des mémoires, rapports et documents relatifs à l'observation du passage de Vénus sur le Soleil. Nos collaborateurs et autres peuvent donc en prendre connaissance dans notre bibliothèque, assez bien garnie pour celle d'un simple particulier.

— Note sur l'emploi des lames flexibles pour le tracé d'arcs de courbe d'un grand diamètre ; par M. Résal.

— Recherches sur l'isomérie symétrique et sur les quatre acides tartriques ; par MM. Berthelot et Jungfleisch. — « On connaît les beaux travaux de M. Pasteur sur la dissymétrie moléculaire, regardée pendant si longtemps comme propre aux substances formées sous l'influence de la vie, et la découverte par ce savant des quatre acides tartriques isomères, l'acide droit, l'acide gauche, l'acide neutre (paratartrique ou racémique) et l'acide inactif, types généraux de l'isomérie symétrique. L'un de nous, M. Jungfleisch, a eu occasion de préparer ces quatre acides en grande quantité, dans le cours des expériences qui l'ont conduit à former les deux acides tartriques, doués du pouvoir rotatoire, au moyen de composés artificiels, tels que le gaz oléfiant, susceptibles d'être obtenus eux-mêmes par la synthèse totale de leurs éléments.

Nous avons pensé qu'il y avait quelque intérêt à mesurer par les méthodes thermiques le travail qui s'accomplit dans la combinaison de l'acide tartrique droit avec l'acide tartrique gauche, pour constituer l'acide racémique. M. Pasteur a montré que cette combinaison s'effectue lorsqu'on mélange les solutions concentrées des deux premiers acides : l'acide racémique cristallise aussitôt, non sans dégagement de chaleur. Cette observation prouve en même temps que l'acide racémique est moins soluble dans l'eau que ses composants. Mais la chaleur dégagée résulte-t-elle de la combinaison proprement dite, ou bien du changement d'état qui transforme deux corps dissous en un composé solide? ou bien enfin est-elle due à cette circonstance que l'acide racémique, au moment même où il cristallise, s'unit avec 2 équivalents d'eau, pour constituer une combinaison ultérieure : $C^8H^6O^{12}$, 2HO? C'est ce que l'expérience citée ne décide point et ce que nous allons examiner. »

Voici les conclusions du travail des deux habiles chimistes, l'élève réuni au maître et digne certainement de cette collaboration méritée.

« En résumé, 1° l'union de l'acide tartrique droit avec l'acide gauche pour former l'acide neutre, sous la forme solide, dégage..... + 4.43

2° Le mélange des deux acides dissous dégage seulement..... + 0.12

3° Enfin, il nous paraît probable que ces deux acides demeurent presque entièrement séparés dans leurs dissolutions étendues, et que l'eau décompose en grande partie l'acide neutre en ses deux composants actifs. »

— Sur les hydrates cristallisés de l'acide sulfurique; par M. Berthelot. — Ce travail fait suite aux recherches déjà si nombreuses de thermochimie que poursuit l'auteur.

— Recherches expérimentales conduisant à une détermination de la température du Soleil. Lettre du Père Secchi. — C'est le Soleil qui doit bien rire.

— L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un membre qui remplira, dans la section de médecine et chirurgie, la place laissée vacante par le décès de M. Nélaton.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 60,

M. Gosselin obtient.....	25	suffrages.
M. Marey.....	18	—
M. Vulpian.....	13	—
M. Broca.....	3	—
M. Piorry.....	1	—

Aucun candidat n'ayant réuni la majorité absolue des suffrages, il est procédé à un deuxième tour de scrutin.

Au deuxième tour de scrutin, le nombre des votants étant encore 60,

M. Gosselin obtient.....	28	suffrages.
M. Marey.....	19	—
M. Vulpian.....	13	—

Aucun candidat n'ayant encore réuni la majorité absolue, il est procédé à un scrutin de ballotage qui, aux termes du règlement, ne demande, cette fois, pour l'élection, que la majorité relative.

Au troisième tour de scrutin, le nombre des votants étant toujours 60,

M. Gosselin obtient.....	38	suffrages.
M. Marey.....	21	—
M. Vulpian.....	1	—

M. Gosselin, ayant réuni la majorité des suffrages, est proclamé élu. Sa nomination sera soumise à l'approbation du Président de la République. — Lire, à ce propos, le discours de ce dernier au Président du tribunal de commerce, deux magnifiques présidents très-forts sur le droit.

— Rapport sur les travaux géodésiques relatifs à la nouvelle détermination de la méridienne de France; par M. Élie de Beaumont.

— Mémoire sur la vessie natatoire, au point de vue de la station et de la locomotion du poisson (suite); par M. A. Moreau.

— Sur une application de la théorie des substitutions aux équations différentielles linéaires; par M. C. Jordan.

— Sur l'application de la théorie des formes binaires à la géométrie plane; par M. Laguerre.

— Sur les chaleurs de combustion des diverses variétés de phosphore rouge; par MM. L. Troost et P. Hautefeuille. — « L'aspect du phosphore rouge dépend de la température la plus élevée à laquelle il a été soumis. Ce corps, préparé à 265 degrés, se présente en masse d'un rouge magnifique, à cassure vitreuse rappelant celle du réalgar par son éclat. Le phosphore rouge obtenu à 440 degrés est orangé, sa cassure est terne et grenue. Au-dessus de 500 degrés, il reprend de la compacité, et a une couleur gris violacé très-vif.

Le phosphore préparé vers 580 degrés a une cassure conchoïde; la transparence des fragments très-minces nous fait penser que la masse a éprouvé un commencement de fusion pâteuse. A cette température, la plus élevée que nous ayons pu réaliser avec nos appareils, le phosphore rouge cristallise : quelquefois les cristaux d'un rouge rubis se développent dans le phosphore rouge d'aspect fondu et rappellent les géoles de quartz hyalin dans les agates; souvent le phosphore rouge moulé sur le tube en verre dans lequel se fait l'expérience reste amorphe à la surface, tandis que son axe est sur toute la hauteur occupé par des cristaux très-déliés formant un feutrage divergent.

Le phosphore rouge ne prend pas immédiatement l'aspect particulier que nous venons d'indiquer : il l'acquiert lentement si l'expérience se fait à une température peu élevée ; rapidement, si elle se fait au-dessus de 500 degrés.

Les variétés qui cessent d'être modifiées par une nouvelle chauffe d'un grand nombre d'heures à la même température peuvent passer les unes aux autres par nuances insensibles quand on les porte à une température plus élevée maintenue longtemps constante.

La densité, la chaleur de combustion, ces deux caractères intimement liés entre eux et caractéristiques de l'espèce, varient d'une manière continue dans les échantillons formés à des températures graduellement croissantes. »

« En résumé, disent les auteurs, après avoir exposé la série de leurs expériences, le phosphore rouge, préparé à des températures inférieures à 580 degrés, perd une certaine quantité de chaleur, lorsqu'on le chauffe assez fort pour obtenir sa cristallisation. Au contraire, le phosphore rouge d'aspect fondu, préparé à 580 degrés, fixe une certaine quantité de chaleur en cristallisant.

Les propriétés du phosphore rouge varient donc avec la température à laquelle on le produit, et ce corps ne présente les caractères qu'on est habitué à rencontrer dans les espèces bien définies que lorsqu'il est à l'état cristallin. »

— Sur les conditions qui déterminent le mouvement des grains de chlorophylle dans les cellules de l'*Elodea canadensis* ; par M. Ed. Prillieux.

— Les blocs et les cailloux roulés en grès rouge du drift de Saint-Brieuc ; par M. T. Héna.

— M. C. Leroy transmet à l'Académie un mémoire de feu M. Leroy-Mabille, son père, mémoire portant pour titre : *Le Phylloxera est le dernier symptôme et non la cause de la maladie de la vigne.* — Absolument comme au bal Mabille.

— M. Tremblay, n'ayant pu réussir à faire prendre des actions à l'Académie, demande et obtient l'autorisation de retirer du secrétariat un mémoire sur le sauvetage maritime.

— Le Président du Conseil d'administration de la Compagnie des chemins de fer du Midi et M. le ministre de l'agriculture et du commerce, ayant appris que *les fonds étaient bas* dans la caisse où puisaient les délégués de l'Académie pour l'étude du Phylloxera, — il n'y avait plus, dit-on, qu'une belle pièce de quarante sous, — annoncent qu'ils tiennent des *monacos* au service de ces études.

Allons ! il y a encore de beaux jours pour MM. Cornu et Comp.

— M. Bertrand présente, au nom de son frère M. Alexandre Bertrand, directeur du musée de Saint-Germain, une Note sur le kestre ou kestrosphendone des anciens. Cet instrument de guerre, comme l'indique l'étymologie, consistait en un trait lancé par une fronde.

— Un nouveau mémoire de mécanique moléculaire, de M. J. Boussinesq.

— Sur le frottement des glaciers et l'érosion des vallées ; par M. Ch. Grad.

— Nature chimique du sulfate de fer (troilite) contenu dans les fers météoriques ; par M. Stanislas Meunier. — On donne ce nom à un sulfure de fer très-répandu chez les météorites et que l'on trouve souvent en gros canons cylindroïdes dans l'intérieur même des masses de fer tombées du ciel. La plupart des minéralogistes considèrent cette substance comme étant formée de protosulfure de fer. Telle n'est cependant pas sa véritable constitution, d'après l'auteur qui montre dans cette note, présentée en son nom par M. Daubrée, que sa formule véritable est Fe^7S^8. C'est une variété du minéral connu sous le nom de pyrite magnétique ou de pyrrothine, et dont on trouve sur terre, par exemple à Horbach, dans le pays de Bade, des échantillons identiques pour la composition comme pour la densité à ceux qui nous arrivent des espaces interplanétaires.

— Sur un phosphate de cérium renfermant du fluor ; par M. F. Radominski. — Ce minéral, trouvé à Korarfvet, près Fahlun (Suède), est considéré dans le pays comme étant de la monazite. Il contient en effet de l'acide phosphorique, les oxydes de cérium, lanthane et didyme ; mais un examen plus attentif ayant prouvé à l'auteur qu'il renferme une quantité notable de fluor (4 pour 100 environ), ce qui n'a pas lieu pour les monazites connues jusqu'à présent, il y a lieu de faire de ce minéral une espèce particulière. L'auteur attendra du reste des échantillons plus purs et cristallisés pour fixer son analyse d'une manière plus certaine.

COMPTES-RENDUS

DES

MÉMOIRES PUBLIÉS DANS LE BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE BERLIN

Par Frédéric Reverdin.

Sur les composés aromatiques du phosphore.

Par M. A. Michaelis.

Parmi les combinaisons aromatiques du phosphore dans lesquelles ce métal joue le même rôle que l'azote, il en est deux qui présentent un intérêt particulier, ce sont la phosphoraniline $PH^2 — C^6H^5$, et la combinaison représentée par la formule $PO^2 — C^6H^5$. Ces deux substances n'ont pas encore été préparées.

L'auteur, pensant que ces combinaisons pourraient s'obtenir au moyen des chlorures et oxychlorures de phosphényle $PCl^2 — C^6H^5$ et $OPCl^2 — C^6H^5$, s'occupa d'abord de la préparation de ces réactifs.

Le chlorure de phosphényle a été obtenu par l'auteur en faisant passer dans un tube chauffé des vapeurs de benzine et de chlorure de phosphore

$$PCl^5 + C^6H^6 = PCl^2 — C^6H^5 + HCl$$

On obtient ainsi un liquide qui, purifié par des distillations fractionnées, passe à la température constante de 220 degrés et donne à l'analyse les résultats suivants :

	Calculé pour $PCl^2C^6H^5$.	Trouvé.
Cl	= 39.66	39.58
C	= 40.22	39.85
H	= 2.79	2.77

Le chlorure de phosphényle est un liquide très-stable, fortement réfringent, fumant à l'air en répandant une odeur rappelant à la fois celle de l'hydrogène phosphoré et celle de l'acide chlorhydrique.

Il se décompose, en présence de l'eau, en la combinaison hydroxylée correspondante et en un corps rouge possédant une odeur très-vive.

Son poids spécifique à 20 degrés = 1.319.

Il se combine facilement avec le chlore, le brome et l'oxygène.

Tétrachlorure de phosphényle $C^6H^5.PCl^2.Cl^2$. — Le chlorure de phosphényle se combine facilement avec le chlore sec pour donner naissance à un composé cristallisé en aiguilles fines et blanches, le tétrachlorure de phosphényle.

Cette combinaison fond à 73 degrés en un liquide clair qui se solidifie par le refroidissement; chauffé à une température plus élevée, elle sublime en se décomposant, en partie, en chlore et en chlorure de phosphényle.

L'eau décompose le tétrachlorure de phosphényle ; le produit final de cette décomposition est l'acide phosphénylique.

Chlorobromure de phosphényle $C^6H^5.PCl^2.Br^2$. — Ce composé s'obtient très-facilement en introduisant 1 molécule de brome dans 1 molécule de chlorure de phosphényle; il se présente sous la forme d'une masse rouge-jaune, très-semblable au perbromure de phosphore.

Le chlorobromure de phosphényle fond à 208 degrés en un liquide foncé; il se sublime à 130 degrés en cristaux rouge-jaune.

L'eau et l'acide oxalique le convertissent en oxychlorure de phosphényle et en un composé bromé qui se décompose sous l'influence de l'eau en hydrogène bromé et en acide phosphénylique.

Chlorotétrabromure de phosphényle $C^6H^5PCl^2.Br^4$. — Cette combinaison, analogue à PCl^5Br^4, se forme par l'introduction de 1 molécule de brome dans le composé précédent. Elle est décomposée par l'eau en acides phosphénylique, chlorhydrique, bromhydrique et en brome.

Oxychlorure de phosphényle $C^6H^5.PCl^2O$. — Le chlorure de phosphényle s'empare facilement, et surtout à chaud, de l'oxygène pour se transformer en oxychlorure. L'oxychlorure de phosphényle se présente sous la forme d'un liquide épais, incolore, bouillant à 260 degrés et possédant, à 20 degrés, un poids spécifique de 1.375.

L'eau le décompose, mais plus lentement que l'oxychlorure de phosphore, en acides chlorhydrique et phosphénylique.

Acide phosphénylique $C^6H^5.PO(OH)_2$. — C'est le produit final de la décomposition par l'eau de tous les composés ci-dessus décrits. L'acide phosphénylique cristallise facilement en feuilles blanches fondant, à 158 degrés, en un liquide incolore; chauffé à une température plus élevée, il se décompose. Il se dissout facilement dans l'eau et l'alcool.

Son sel d'argent $C^6H^5PO(AgO)_2$ se présente sous la forme d'un précipité volumineux lorsqu'on additionne la solution d'acide phosphénylique de nitrate d'argent et d'ammoniaque. Ce sel est très-difficilement soluble dans l'eau, facilement par contre dans l'acide nitrique et l'ammoniaque.

L'acide phosphénylique ou acide benzolphosphorique sera probablement le point de départ d'une nouvelle série de combinaisons, parmi lesquelles l'auteur a déjà obtenu la phénylphosphine ou phosphaniline. Cette combinaison se prépare le mieux par l'action de l'acide iodhydrique sur le chlorure de phosphényle. Lorsqu'on fait passer de l'acide iodhydrique sec dans du chlorure de phosphényle, il se dégage aussitôt une grande quantité d'acide chlorhydrique, le liquide s'échauffe, finit par prendre une couleur foncée et par se solidifier complétement. La combinaison solide ne contient plus traces de chlore, et augmente de poids de manière à faire supposer qu'il se forme un iodhydrate d'iodure de phosphényle :

$$PCl^2.C^6H^5 + 3HI = PI.C^6H^5.IH + 2(HCl)$$

Cette combinaison distille à une température supérieure au point d'ébullition du mercure en dégageant de l'acide iodhydrique. Elle se transforme en phénylphosphine de la même manière que l'iodure de phosphore en iodure du phosphonium.

L'alcool absolu opère mieux la décomposition voulue que l'eau. On laisse couler de l'alcool dans l'iodhydrate d'iodure de phosphényle refroidi jusqu'à ce que le mélange prenne une couleur jaune pâle.

Le liquide ainsi obtenu est distillé dans un courant d'hydrogène; il passe d'abord de l'iodure d'éthyle et de l'alcool, puis, à une température plus élevée, un liquide laiteux, tandis que le résidu s'épaissit. Le produit de la distillation se sépare en deux couches : la couche supérieure se compose de benzine, tandis que la couche inférieure se compose, comme l'analyse est venue le vérifier, de phosphine.

		Calculé.	Trouvé.
C	=	65.4	65.1
H	=	6.2	6.3
P	=	28.4	....

La phénylphosphine ou phosphaniline bout à 160 degrés; elle possède une odeur nauséabonde, et provoque des maux de tête et des saignements de nez. Elle s'oxyde facilement à l'air en oxyde de phénylphosphine cristallisé; elle est plus lourde que l'eau, insoluble dans les acides même concentrés.

L'acide iodhydrique sec transforme la phénylphosphine en iodure de phénylphosphonium

$$C^6H^5PH^3I.$$

Ce corps cristallise et se décompose en présence de l'eau.

Quant à la formation de la phénylphosphine au moyen de l'iodhydrate d'iodure de phosphényle, l'auteur ne peut pas encore l'expliquer d'une manière définitive; cependant, il croit avoir trouvé parmi les produits secondaires de la réaction l'éther acide de l'acide phosphénylique qui pourrait se décomposer facilement de la manière suivante :

$$C^6H^5.PO.OC^2H^5OH = C^6H^6 + PO^2.OC^2H^5$$

c'est-à-dire en benzine et en éther de l'acide métaphosphorique.

La formation de la phénylphosphine, en admettant cette hypothèse, pourrait s'exprimer par l'équation suivante :

$$3(PI^2C^6H^5.HI) + 11(C^2H^5.OH) = 2(C^6H^5.PO.OC^2H^5.OH) + 5H^2O + 9C^2H^5.I + PH^2.C^6H^5$$

La réaction ci-dessus ne peut donc donner théoriquement qu'une fort petite quantité de phénylphosphine; l'auteur espère pouvoir en obtenir davantage par l'action de l'hydrogène phosphoré ou de l'iodure de phosphonium sur le chlorure de phosphényle. Il se propose également d'étudier les autres dérivés des chlorures de phosphényle, en commençant par celui qui correspond à la nitrobenzine, c'est-à-dire par le composé possédant la formule

$$PO^2.C^6H^5.$$

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 6e année, p. 601, 816, et 7e année, p. 6 et suiv.)

Sur la sulfo-urée et la guanidine.

Par M. J. Volhahd.

On sait qu'en chauffant pendant plusieurs heures à 170 degrés le rhodanure d'ammonium il ne se forme qu'une fort petite quantité d'urée; en prolongeant même la réaction on n'arrive pas à un meilleur résultat; ce fait trouve son explication dans l'influence singulière qu'une température élevée fait éprouver à la sulfo-urée. En effet, lorsqu'on fait chauffer celle-ci à une température de 160-170 degrés, elle se transforme de nouveau en rhodanure d'ammonium.

La transformation simultanée, dans la réaction ci-dessus indiquée, d'un des composés en l'autre composé, est un phénomène semblable aux phénomènes de dissociation. Il y a un moment pendant lequel il se transforme autant de rhodanure d'ammonium en sulfo-urée que de sulfo-urée en rhodanure d'ammonium.

On ne peut pas fondre le rhodanure d'ammonium sans lui faire éprouver une perte de poids; cette perte provient d'une décomposition de la sulfo-urée formée; plus la température est basse, plus cette perte de poids est petite. La température indiquée par Reynolds, pour transformer le rhodanure d'ammonium en sulfo-urée, est beaucoup trop élevée; il suffit, pour arriver à ce résultat, de maintenir le rhodanure en fusion.

On obtient la plus grande quantité de sulfo-urée en broyant le produit de la fusion avec la quantité d'eau froide qui serait nécessaire pour le dissoudre complétement s'il n'était composé que de rhodanure d'ammonium; la sulfo-urée reste presque entièrement insoluble.

On peut se servir de nouveau de la solution ainsi obtenue pour transformer le rhodanure d'ammonium qu'elle contient en sulfo-urée; cependant, il arrive un moment où, les solutions mères étant évaporées, le résidu ne donne plus, par la fusion, de sulfo-urée. Ce résidu, examiné de plus près, paraît être un rhodanure d'une base très-riche en azote, de la guanidine. Ce fait inattendu engagea l'auteur à utiliser la décomposition du rhodanure d'ammonium ou de la sulfo-urée pour la préparation d'un produit aussi intéressant, sous divers rapports, que la guanidine.

La perte de poids qu'éprouve le rhodanure d'ammonium maintenu quelque temps en fusion provient précisément du processus de décomposition qui donne naissance au rhodanure de guanidine.

Lorsqu'on maintient le rhodanure d'ammonium à la température à laquelle il se transforme en sulfo-urée, mais pendant un certain temps, il se décompose presque complétement et le produit principal de cette décomposition est du rhodanhydrate de guanidine.

Cette transformation s'opère au bout de cent à cent vingt heures lorsqu'on chauffe à 170 degrés, et au bout de vingt heures déjà si l'on élève la température à 180-185 degrés.

Outre le rhodanhydrate de guanidine, il se forme un sublimé, cristallisé, qui fume à l'air et dégage une forte odeur de sulfhydrate d'ammoniaque. Il se dissout facilement et avec une couleur rouge-jaune dans l'eau froide.

Sous l'influence de la chaleur, la solution dégage de l'hydrogène sulfuré, devient incolore et présente ensuite les réactions caractéristiques des rhodanures. Le produit sublimé est du sulfo ou trisulfocarbonate d'ammoniaque.

La décomposition du rhodanure d'ammonium s'explique parfaitement en vertu de la nature de ces deux principaux produits de décomposition par l'équation suivante :

$$5(CNSNH^4) = 2(CNSCN^3H^6) + CS^3N^2H^8$$

Il est probable que le rhodanure d'ammonium, avant de subir la décomposition dont il vient d'être parlé, se transforme d'abord en sulfo-urée. En effet, ce dernier composé, sous l'influence de la chaleur, perd les éléments de l'hydrogène sulfuré et se transforme en cyanamide, laquelle se combine au moment de sa formation avec le rhodanure d'ammonium pour donner naissance au rhodanure de guanidine.

La cyanamide et le rhodanure d'ammonium chauffés ensemble, et pendant dix heures, à la température de 100 degrés, donnent du carbonate de guanidine.

La formation du sulfocarbonate d'ammoniaque dont il a été parlé précédemment s'explique par la réaction de l'hydrogène sulfuré provenant de la décomposition de la sulfo-urée sur le rhodanure d'ammonium.

Les équations suivantes rendent compte de cette réaction :

$$\underbrace{CSN^2H^4}_{\text{Sulfo-urée.}} = H^2S + \underbrace{CN^2H^2}_{\text{Cyanamide.}}$$

$$CN^2H^2 + \underbrace{CN.S.NH^4}_{\substack{\text{Rhodanure}\\ \text{d'ammonium.}}} = \underbrace{CNS.CN^3H^6}_{\substack{\text{Rhodanhydrate}\\ \text{de guanidine.}}}$$

$$\underbrace{CSN^2H^4}_{\substack{\text{Rhodanure}\\ \text{d'ammonium.}}} + \begin{cases} H^2S \\ H^2S \end{cases} = \underbrace{CS\begin{cases} SNH^4 \\ SNH^4 \end{cases}}_{\substack{\text{Sulfocarbonate}\\ \text{d'ammoniaque.}}}$$

Le rhodanhydrate de guanidine s'obtient donc en chauffant à 180-190 degrés et pendant vingt heures du sulfocyanure d'ammonium; le produit de la fusion, lorsque l'opération réussit est de couleur verte et présente à la cassure des cavités remplies de cristaux; la masse se dissout facilement dans une petite quantité d'eau, en laissant quelques flocons gris.

La solution évaporée laisse déposer, par le refroidissement, des feuilles cristallines qui paraissent incolores dans le liquide, mais qui présentent une couleur jaune lorsqu'elles en sont débarrassées.

Le rhodanhydrate de guanidine se transforme par l'action du carbonate de potasse en carbonate de guanidine qui cristallise facilement.

La formation du rhodanhydrate de guanidine jette un nouveau jour sur les produits de décomposition du rhodanure d'ammonium décrits par Liebig. Le mélam que Liebig obtenait en chauffant longtemps le rhodanure d'ammonium, est probablement un produit de décomposition du rhodanhydrate de guanidine. En effet, si l'on enlève encore au rhodanhydrate de guanidine les éléments de l'hydrogène sulfuré, on arrive à un polymère de la cyanamide

$$CNSCN^3H^6 - H^2S = C^2N^4H^4$$

Or, le mélam possède une composition qui le rapproche beaucoup d'une cyanamide.

Liebig a, comme on le sait, préparé au moyen du mélam toute une série de produits de décomposition; l'auteur se propose de se livrer à leur étude approfondie.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 92 et suiv.)

Sur le nitro-anthracène.

Par M. Ernest Schmidt.

L'auteur a décrit déjà comme dérivé du mononitro-anthracène, un hydrocarbure qu'il considérait être un isomère de l'anthracène, mais il a trouvé, depuis, que le mononitro-anthracène dont il dérivait n'est pas du mononitro-anthracène comme MM. Bolley et Fuchschmid l'avaient annoncé, mais bien une combinaison double de dinitro-anthracène et de chrysène.

L'auteur a reproduit le composé décrit par MM. Bolley et Fuchschmidt et l'a analysé en tenant compte surtout de la détermination de l'azote. Il a obtenu les résultats suivants :

	Calculé	
Trouvé.	pour la formule $C^{14}H^9NO^2$.	pour la formule $C^{14}H^6O^2(NO^2)_2C^{18}H^{12}$.
N = 5.88 pour 100	6.27 pour 100	5.32 pour 100

Ce composé a été également reproduit en faisant bouillir ensemble des dissolutions de chrysène et de dinitro-anthraquinone.

L'auteur a cherché à préparer le nitro-anthracène d'après la méthode de M. L. Phipson, méthode qui consiste à faire agir directement l'acide nitrique sur l'anthracène; il a obtenu ainsi des produits d'oxydation et des dérivés nitrés de ces produits d'oxydation, mais pas de mononitro-anthracène. L'auteur espérait arriver à un meilleur résultat en prenant comme point de départ le para-anthracène décrit par MM. Græbe et Liebermann.

Le para-anthracène n'est pas attaqué par l'acide nitrique concentré ordinaire; l'acide fumant, par contre, le dissout facilement, mais il ne se forme que de l'anthraquinone et de la dinitro-anthraquinone.

Il semble que les réactifs favorisent d'abord la transformation du para-anthracène en la modification fondant à 213 degrés.

D'après ces diverses recherches, il résulte que la méthode employée avec tant de succès pour nitrer les substances aromatiques, en général, n'est pas applicable à l'anthracène.

Le nitro-anthracène, dont on trouve la description dans les traités de chimie, doit, suivant l'auteur, être supprimé.

La dinitro-anthraquinone qu'on retire de la combinaison dont il vient d'être parlé est identique avec la substance désignée par M. Fritsche sous le nom d'*anactite*. Elle cristallise facilement dans l'acide acétique cristallisable et fond à 280 degrés. Elle est réduite, par une solution alcaline, en combinaison diamidée, tandis que l'étain et l'acide chlorhydrique la transforment en composé imidé que l'auteur se propose d'étudier ainsi que quelques dérivés du chrysène pur.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 200 et suiv.)

Sur la préparation du phénanthrène.

Par LE MÊME.

La préparation du phénanthrène pur, qui est le sujet d'un grand nombre de recherches, a attiré l'attention de l'auteur. Il a eu l'occasion, dans l'étude précédente, d'observer une propriété de cet hydrocarbure qui permet de le séparer facilement de l'anthracène.

Pour arriver à ce résultat, on dissout le mélange d'anthracène et de phénanthrène dans la quantité voulue d'alcool à 80-85 pour 100, il se dissout surtout du phénanthrène; on filtre et on fait bouillir la solution filtrée avec une quantité d'acide nitrique égale à celle de l'hydrocarbure, on laisse refroidir, l'anthracène se sépare le premier sous forme d'anthraquinone et de dinitro-anthraquinone, le phénanthrène se sépare le dernier sous forme de bouillie cristalline. (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 205 et suiv.)

Sur les dérivés du diphényle.

Par M. A. OSTEN.

Mononitrodiphényle $C^6H^5 — C^6H^4.NO^2$. — Lorsqu'on mélange 5 parties de diphényle en solution acétique avec 4 parties d'acide nitrique fumant, étendu d'acide acétique, la solution refroidie se prend en une masse cristalline composée de mononitrodiphényle. Ce corps se présente sous la forme de longues aiguilles incolores, insolubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool chaud, le chloroforme et l'éther; il fond à 113 degrés et reste liquide au-dessus de cette température.

Monamidodiphényle $C^6H^5 — C^6H^4.NH^2$. — On obtient le chlorhydrate de monamidodiphényle en traitant le mononitrodiphényle à chaud avec l'étain et l'acide chlorhydrique.

La base cristallise en feuilles brillantes et incolores, fusibles à 48-49 degrés, solubles dans l'alcool et l'eau.

Le chlorhydrate de monamidodiphényle possède la formule :

$$C^6H^5 \quad — \quad C^6H^4.NH^2.HCl.$$

Il cristallise en feuilles incolores solubles dans l'eau.

L'auteur a préparé également le sulfate de monoamidodiphényle

$$2(C^6H^5 \quad — \quad C^6H^4NH^2)H^2SO^4,$$

l'oxalate

$$2(C^6H^5 \quad — \quad C^6H^4NH^2)\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.$$

et le nitrate

$$C^6H^5 \quad — \quad C^6H^4NH^2.PtNO^3.$$

Le chlorure double de platine et de monamidodiphényle s'obtient en additionnant de chlorure de platine une solution aqueuse de chlorhydrate de monamidodiphényle. Il possède la formule :

$$2(C^6H^5 \quad — \quad C^6H^4NH^2HCl)HtCl^4 \quad + \quad 2H^2O$$

Il cristallise en feuilles jaunes plus facilement solubles dans l'alcool chaud que dans l'alcool froid.

Tous ces sels sont identiques aux sels correspondants de xénylamine décrits par Hofmann.

Monohydroxyldiphényle. — Ce composé, qui possède la formule $C^6H^4OH — C^6H^5$, s'obtient par l'action du nitrite de potasse sur le sulfate de monamidodiphényle tenu en suspension dans l'eau. Le produit de la réaction, séparé du sel de potasse en excès et distillé avec la vapeur d'eau, donne des feuilles incolores.

Le monohydroxyldiphényle est soluble dans le chloroforme et l'alcool; l'acide sulfurique concentré le colore en vert.

Acetamidodiphénile $C^6H^5 — C^6H^4.NH.CO.CH^3$. — Cette combinaison s'obtient en faisant bouillir le monamidodiphényle avec de l'acide acétique glacial; les aiguilles incolores qui en résultent sont solubles dans l'eau et fondent à 167 degrés.

L'auteur a également préparé l'acetamidodiphényle bromé et l'amidosulfodiphényle.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 171 et suiv.)

Matière colorante jaune dérivée du cressol.

Par M. H. Wichelhaus.

Parmi les matières colorantes jaunes exposées, à Vienne, l'auteur a remarqué, sous la dénomination de *jaune d'or*, un produit possédant l'apparence extérieure d'un sel de mononitronaphtol, mais qu'il reconnut bientôt en différer totalement. Cette matière colorante se compose de masses brunes, détonantes à la chaleur et solubles dans l'eau avec une couleur jaune intense. C'est le sel de potasse du binitrocressol, comme l'a confirmé l'analyse.

		Calculé pour $C^6H^2(NO^2)^2CHO^3H$.	Trouvé.	
C	=	42.4	41.86	41.93
H	=	3.03	3.43	3.41
N	=	14.14	14.28	14.15

Ce composé nitré est soluble dans l'alcool, le chloroforme, la benzine; on l'obtient difficilement au moyen de la solution aqueuse de son sel, car celui-ci est peu soluble dans l'eau froide.

Il cristallise le plus facilement dans l'eau chaude en aiguilles jaunes qui fondent à 80 degrés.

Le binitrocressol, étudié par MM. Martius et Wichelhaus, et dont les sels portent le nom de *jaune de Victoria*, fond à 109-110 degrés. Il diffère, par conséquent, du binitrocressol obtenu au moyen du *jaune d'or*.

L'auteur suppose que les divers binitrocressols décrits jusqu'à présent sont identiques au *jaune d'or*. Tous ces composés, en effet, présentent des caractères à peu près semblables, comme on peut s'en rendre compte d'après le tableau suivant :

I — BINITROCRESSOL			II — SEL DE POTASSE			III — SEL D'ARGENT
Préparé au moyen du	Auteurs.	Point de fusion.	Solubilité dans 100 parties d'eau à 16° centigrades	Couleur.	Eau de cristallisation.	Couleur.
Xycol.....	Bulstein et Kreusler.	85 degrés	....	»	»	»
Toluidine.....	Martius et Wichelhaus.	84 —	1.52	Rouge.	0	Rouge.
Acide α sulfocressylique...	Armstrong et Field.	82 —	....	»	»	»
Acide β sulfocressylique...	*id.*	85°.5	....	Orange foncé.	»	Orange foncé.
Jaune d'or.....	Wichelhaus.	82 degrés	1.43	Rouge.	0	Rouge.
Jaune Victoria.....	Martius et Wichelhaus.	109-110 degrés	3.12	Jaune canari.	$^1/_2 H^2O$	Orange jaune.

Ces données montrent que jusqu'à présent on n'a pas décrit plus de deux binitrocressols isomériques; en outre, on voit que la toluidine traitée par l'acide nitreux et l'acide nitrique donne le même produit que les acides sulfocressyliques traités par l'acide nitrique, fait qui est d'autant plus vraisemblable que la naphtylamine et l'acide sulfonaphtolique traités par les mêmes réactifs donnent le même binitronaphtol.

Le jaune de Victoria doit provenir d'un isomère du cressol ou de la toluidine.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 177 et suiv.)

Les acides sulfonaphtoïques.

Par M. BATTERSHALL.

(Traduit de l'allemand par J. de MOLLINS.)

L'acide naphtoïque se dissout en grande quantité dans l'acide sulfurique fumant froid, en donnant une liqueur colorée qui, traitée par douze fois son poids d'eau chaude, ne laisse point se précipiter le corps dissous.

Il se forme dans cette réaction deux acides sulfoconjugués : l'un, que l'auteur désigne par α, possède des sels beaucoup moins solubles dans l'eau que l'acide de la seconde manifestation désignée par β.

Séparation du sel α d'avec le sel β. — La dissolution aqueuse des deux acides étant préalablement chauffée jusqu'à l'ébullition, on la sature avec du carbonate de baryum, le sulfate de baryum est séparé du liquide par filtration, et l'on évapore jusqu'à un très-petit volume ; le sulfonaphtoate α de baryum se sépare sous forme de cristaux, tandis que le sel β reste dans l'eau-mère.

Acide α sulfonaphtoïque $C^{10}H^6\begin{cases}CO.OH\\SO^2.OH\end{cases}$. — Préparation : On décompose le sel de baryum de cet acide par une quantité équivalente d'acide sulfurique ; on filtre et l'on évapore la dissolution presque à sec ; la dessiccation complète s'effectue au-dessus d'acide sulfurique concentré.

Ce procédé fournit de fines aiguilles incolores, très-solubles dans l'eau, quoique non déliquescentes. Cet acide fond de 230 à 240 degrés, en se décomposant légèrement.

L'auteur a préparé et étudié les sels suivants :

Sulfonaphtoate de baryum $C^{10}H^6\left\{\begin{matrix}CO.O\\SO^2.O\end{matrix}\right\}Ba + 4H^2O$. — Forme de gros cristaux monocliniques difficilement solubles dans l'eau froide, perd son eau de cristallisation entre 130 et 170 degrés.

Sulfonaphtoate de calcium $C^{10}H^6\left\{\begin{matrix}CO.O\\SO^2.O\end{matrix}\right\}Ca + 3H^2O$. — S'obtient en neutralisant l'acide par du carbonate de calcium ; cristallise de sa dissolution aqueuse en agglomérations de minces feuillets ; ne perd complétement son eau de cristallisation qu'à 180 degrés.

Sulfonaphtoate de potassium $C^{10}H^6\left\{\begin{matrix}CO.OK\\SO^2OK\end{matrix}\right. + 2H^2O$. — On traite la dissolution chaude du sel de baryum par du sulfate de potassium. Ce sel est beaucoup plus soluble dans l'eau que les précédents ; il cristallise de sa dissolution aqueuse concentrée en petites feuilles presque incolores perdant leur eau de cristallisation à 150 degrés.

Sulfonaphtoate cuivrique $C^{10}H^6\left\{\begin{matrix}COO\\SO^2O\end{matrix}\right\}Cu + 3H^2O$. — On précipite le sulfonaphtoate de potassium par du sulfate de cuivre ; difficilement soluble dans l'eau, il cristallise avec 3 Aq, qu'il perd à 140 degrés.

Acide oxinaphtoïque α.

L'on introduit par petites portions dans de la potasse fondante de l'α sulfonaphtoate de potassium bien séché et pulvérisé ; on chauffe ce mélange pendant dix minutes dans un creuset d'argent, en ayant soin de remuer constamment la masse. Celle-ci se colore en jaune et se liquéfie en prenant une teinte foncée. Lorsqu'une petite quantité de ce produit jetée dans l'eau n'y détermine plus de précipité, on considère la réaction comme terminée.

Le produit de cette réaction étant dissous dans de l'eau chaude, on ajoute de l'acide chlorhydrique ; il se sépare un précipité blanc cristallin, et il se dégage de l'acide sulfureux.

Le précipité est séparé de l'eau-mère et purifié par cristallisation de sa dissolution aqueuse ; le corps pur, séché au-dessus de l'acide sulfurique, possède la formule :

$$C^{10}H^6\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$$

Il se forme, en vertu de l'équation suivante :

$$C^{10}H^6\left\{\begin{matrix}SO^2OK\\CO.OK\end{matrix}\right. + KOH = C^{10}H^6\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OK\end{matrix}\right. + \underbrace{K^2SO^3}_{\text{Sulfite de potassium.}}$$

L'acide α oxinaphtoïque est soluble dans de grandes quantités d'eau bouillante et cristallise par le refroidissement de cette dissolution en beaux cristaux penniformes.

Il n'a pu être cristallisé de sa dissolution alcoolique ; il fond à 234-37 degrés, en se décomposant faiblement, et sublime en forme de plumes. En dissolution aqueuse délayée, il donne avec le chlorure ferrique un précipité violet sale.

Cet acide n'est pas identique à l'acide carbonaphtoïque de Schæfer, acide dont le point de fusion est 186-88 degrés, et qui, avec le chlorure ferrique, donne une coloration bleue pure.

L'α oxinaphtoate de baryum est très-soluble dans l'eau, d'où il cristallise difficilement.

Acide β sulfonaphtoïque.

Nous avons déjà mentionné la formation de deux acides isomères en parlant de l'action qu'exerce l'acide sulfurique fumant sur l'acide naphtoïque.

L'eau-mère, séparée du sel α, contient en dissolution le sel β ; en évaporant à sec, l'on obtient ce sel sous forme amorphe ; il a pour formule :

$$C^{10}H^6\left\{\begin{matrix}CO.O\\SO^2.O\end{matrix}\right\}Ba + 4H^2O.$$

Très-soluble dans l'eau, difficilement cristallisable.

β Sulfonaphtoate de calcium.

On précipite le sel de baryum par du sulfate de calcium ; poudre fine, cristalline, perd son eau de cristallisation à 130 degrés.

Le β sulfonaphtoate de potassium, traité par la potasse fondante, donne un corps dont le point de fusion est à 195-210 degrés, et qui est fort probablement un oxacide correspondant.

Acide sulfoïsonaphtoïque.

L'acide isonaphtoïque se comporte à l'égard de l'acide sulfurique fumant de la même manière que l'acide naphtoïque ; il se dissout en grande quantité pour donner un liquide sirupeux fluorescent et présentant des reflets bleus par réflexion. Cette dissolution étant versée dans de l'eau, on neutralise par du carbonate de baryum et l'on filtre.

Les sulfoïsonaphtoates neutres isomères, possédant à peu près la même solubilité, ne peuvent être séparés par cristallisation fractionnée ; les sels acides, par contre, se prêtent assez bien à une séparation. A cet effet, on partage la dissolution neutre en deux parties égales ; une des parties est exactement saturée par de l'acide sulfurique ; puis on y ajoute l'autre partie restée intacte ; on concentre le liquide par évaporation, et, par le refroidissement, il se sépare un corps acide ayant les propriétés d'un corps pur. L'eau-mère contient un sel très-difficilement cristallisable et si peu abondant que son étude n'a pas été possible.

Sulfoïsonaphtoate acide de baryum.

$$C^{10}H^{6}\begin{cases} CO.OH \\ SO^{2}O \end{cases}\Big\} Ba + 7H^{2}O.$$
$$C^{10}H^{6}\begin{cases} CO.O \\ SO^{2}.OH \end{cases}$$

Presque insoluble dans l'eau froide, il cristallise en belles tables par le refroidissement de sa dissolution bouillante ; il perd son eau de cristallisation à 140 degrés.

Sulfoïsonaphtoate neutre de baryum.

S'obtient quand on neutralise le sel précédent par du carbonate de baryum ; il cristallise de sa dissolution aqueuse concentrée en cristaux bien formés du système monoclinique ou triclinique.

Acide oxiisonaphtoïque.

On traite le sulfoïsonaphtoate acide de potassium par la potasse fondante de la même manière que le sulfonaphtoate α.

L'acide oxiisonaphtoïque ressemble à son isomère α ; il fond à 212-13 degrés en prenant une teinte sale ; il a pour formule :

$$C^{10}H^{6}\begin{cases} OH \\ CO.OH \end{cases}$$

Oxiisonaphtoate de baryum. — Facilement soluble dans l'eau ; s'en sépare par l'évaporation en masse brune résineuse ; sa dissolution aqueuse, ajoutée d'alcool, laisse se déposer un précipité blanc volumineux.

Oxiisonaphtoate de plomb, également insoluble dans l'eau.

Oxiisonaphtoate d'ammoniaque. — Ce corps fournit les réactions caractéristiques suivantes :

Nitrate d'argent. — Précipité blanc, réductible sous l'action de la chaleur.

Chlorure ferrique. — Faible coloration jaune, puis précipité rougeâtre devenant noir par l'ébullition.

Sulfate de cuivre. — Précipité vert, non altéré par la chaleur ; ce précipité est constitué par de l'oxiisonaphtoate acide de cuivre.

(*Journal für praktische Chemie*, 1873, p. 226-33.)

Du dosage du plomb dans les minerais.

Par M. Julius Löwe.

La séparation du plomb d'un minerai s'effectue ordinairement par le traitement de la roche métallifère finement pulvérisée par l'acide nitrique.

Si le minerai contient du sulfure de plomb ou un autre sulfure métallique, il se forme, par suite de l'action oxydante de l'acide nitrique, du sulfate de plomb qui, étant insoluble, reste mélangé au résidu rocheux. L'on comprend qu'il y ait là une cause d'erreur dans le dosage, erreur qui, d'après M. Löwe, peut se monter jusqu'aux 2 pour 100 du poids total du plomb.

M. Löwe ayant observé que l'hyposulfite de soude en dissolution aqueuse est capable de dissoudre le sulfate de plomb, propose d'utiliser cette réaction pour enlever ce sel au résidu rocheux. Il opère pour cela comme suit :

Le résidu insoluble parfaitement lavé et séparé du filtre est agité dans un vase convenable avec une dissolution concentrée froide d'hyposulfite de soude; on laisse reposer quelque temps, puis l'on filtre par décantation et l'on agite encore le résidu avec une nouvelle quantité de la même dissolution. Cette opération ayant été renouvelée deux ou trois fois (1), l'on sépare le plomb des dissolutions réunies au moyen de l'hydrogène sulfuré ou du sulfhydrate d'ammoniaque; le sulfure de plomb ainsi obtenu est lavé et l'on dose par la méthode ordinaire le métal qu'il contient.

Le poids du plomb trouvé par ce moyen est ajouté au poids qu'a fourni la dissolution azotique mentionnée plus haut. (*Chemisches Centralblatt*, 1873, p. 617.)

Machines infernales.

« Il n'y a pas de fumée sans feu, » dit *Iron*. Dernièrement, lorsqu'on annonça l'existence de certaines machines destinées à détruire les navires marchands en mer, ce fut d'abord un cri d'horreur; puis bientôt vinrent le doute et l'incrédulité. Le fameux *rat* ou machine rongeante était un mythe, l'appareil destiné à percer graduellement un trou dans la coque d'un navire en fer n'était qu'un fantôme, et le charbon explosible une fiction de l'esprit. L'existence de ces inventions diaboliques avait cependant été affirmée par une autorité assez digne de foi. L'amiral Pothuau, de la marine française, avait le premier attiré l'attention sur ce sujet dans le *Dix-Neuvième Siècle*. Vint ensuite la lettre de M. Hemming, consul de Venezuela à Londres; enfin, le même sujet fut encore traité dans le *Times*, qui inséra une longue lettre signée *Ex-Yatchman*. Pour ce qui est du *rat* et des autres machines rongeantes, nous réservons notre opinion jusqu'à ce que nous les ayons vues; mais nous ne pouvons plus conserver le moindre doute sur l'existence du charbon explosible, car nous possédons une de ces machines infernales, et nous la tenons d'une source qui nous donne toute garantie sous le rapport de l'authenticité. Cet instrument est fait en une sorte de bronze, de couleur foncée, et ressemble assez à un morceau de houille ordinaire. Il est creux, et muni de trous par où l'on peut faire pénétrer une substance explosive. Quelques-uns de ces engins, placés dans la soute au charbon d'un navire, en assurent la destruction au moment où l'un d'eux sera placé dans le foyer de la machine. Nous n'avons pas ici à apprécier l'infamie des inventeurs de cette machine infernale, destinée à faire sauter en mer des navires assurés pour une cargaison fictive. Mais le charbon explosible reste dans nos bureaux, où tous les intéressés peuvent le voir en en faisant la demande au directeur du journal. (*Courrier de l'industrie.*)

Recettes et Formules.

(Secrets des Arts.)

N° 19. — Papier transparent.

Un brevet vient d'être pris en Allemagne pour un procédé consistant à rendre plus ou moins transparent le papier sur lequel on veut écrire ou dessiner à l'encre, au crayon ou à la mine de plomb, et à lui donner en même temps une surface telle que le dessin ou l'écriture puisse être complétement enlevé par le lavage, sans que le papier soit détérioré. Avec un semblable

(1) Pour séparer les dissolutions d'hyposulfite du résidu, l'auteur a effectué les filtrations successives au moyen du même filtre.

papier, les écoliers peuvent suivre par transparence les contours de leur modèle et s'accoutumer ainsi à la forme des lettres sans qu'aucune explication soit nécessaire. Ce papier peut servir dans tous les cas où l'on a besoin de calquer. C'est le papier à écrire ordinaire qui sert habituellement; on le sature d'abord de benzine, puis on le recouvre d'un vernis spécial, se séchant rapidement, avant que la benzine ait eu le temps de s'évaporer. L'application de ce vernis a lieu de préférence par immersion ; mais elle peut se faire aussi au moyen d'un pinceau ou d'une éponge. En voici la composition : huile de lin bouillie et décolorée, 20 kilogr. ; tournure de plomb, 1 kilogr. ; oxyde de zinc, 5 kilogr. ; térébenthine de Venise, $^1/_2$ kilogr. On mélange et on fait bouillir pendant huit heures. Après le refroidissement, on agite et on ajoute : résine copal blanche, 5 kilogr. ; et gomme sandaraque, $^1/_2$ kilogr.

—

N° 20. — Action du chlorure de zinc sur le papier.

Lorsque l'on traite de la pulpe à papier par le chlorure de zinc et qu'on la soumet à une forte pression, elle devient dure et résistante. Cette dureté varie suivant la concentration de la solution métallique ; et l'on peut à volonté obtenir la consistance du cuir et celle du bois. La matière que l'on obtient ainsi prend facilement la couleur : on peut s'en servir pour faire des parquets ou pour remplacer le cuir dans la fabrication des chaussures. On peut en faire également des conduits pour le gaz, des manches de fouets, des montants de scie, des boutons, des peignes, des poulies. etc. On peut aussi disposer cette substance en larges feuilles pour couvrir les bâtiments. Il est facile d'affermir le papier déjà fabriqué en le plongeant, non collé, dans un bain de chlorure de zinc.

—

N° 21. — Substance chimique propre a la destruction des punaises et des œufs de punaises, des puces, des artisons et des fourmis;

Par Doré (de Honfleur).

On mélange ensemble

80 grammes de sulfure de carbone.
20 — d'essence de pétrole.

Cette composition, que l'auteur a brevetée, s'applique au pinceau sur les meubles, tentures, etc. Nous avons déjà publié une formule page 843, n° 1, et on sait qu'on a appliqué le sulfure de carbone à la destruction du *phylloxera*.

—

N° 22. — Alliage métallique, *dit* la lutécine ou métal parisien, et ses diverses applications.

Le Mat, Picard et Bloch. — Brevet du 25 septembre 1872.

Cet alliage se compose de :

Cuivre.....	800	grammes.
Nickel.....	160	—
Étain.....	20	—
Cobalt.....	10	—
Fer.....	5	—
Zinc.....	5	—
	1.000	grammes.

—

N° 2.3 — Alliage inaltérable a l'air.

Jacobi. — Brevet du 28 octobre 1872.

Cet alliage est composé de :

Cuivre.....	70	à	73	grammes.
Etain.....	9	à	11	—
Plomb.....	15	à	20	—
Zinc.....	0,5	à	1	—

—

N° 24. — Préparation d'une belle encre rouge résistant aux agents chimiques les plus énergiques.

Pour l'obtenir, on triture du carmin dans un mortier de porcelaine avec un peu de silicate de potasse en solution, jusqu'à ce que le mélange soit arrivé à la consistance d'une encre bien coulante. Les traits tracés avec cette encre sèchent très-vite et deviennent très-brillants. Il va sans dire qu'il faut conserver cette encre à l'abri du contact de l'air, et la tenir renfermée dans un flacon de verre bien fermé au moyen d'un bouchon huilé.

—

N° 25. — Perfectionnement de la colle de gomme arabique.

La solution de gomme arabique employée comme colle présente le désavantage, lorsqu'on l'étend sur du papier non collé, de l'imprégner au point de le rendre transparent et, malgré cela, de ne pas produire l'adhérence désirable. Elle ne peut non plus servir à coller le papier sur du carton ordinaire, ni le bois sur le bois ; quand on s'en sert pour coller du papier sur une surface métallique, il ne tarde pas à se décoller; enfin, elle ne peut servir pour le verre, la porcelaine, les poteries, etc.

On remédie à ces inconvénients en ajoutant à l'eau gommée une solution de sulfate d'alumine. Pour 250 grammes de solution de gomme concentrée (2 parties de gomme pour 5 d'eau), il suffit de 2 grammes de sulfate d'alumine cristallisé. On dissout ce sel dans 20 grammes d'eau, et on mélange directement cette solution avec celle de gomme ; cette solution a reçu le nom de *colle végétale*.

—

N° 26. — Procédé pour enlever les taches sur les vêtements.

On enlève généralement ces taches de graisse au moyen de la benzine ou de l'essence de pétrole; mais ces liquides ont l'inconvénient de laisser, la plupart du temps, une auréole brunâtre. Pour parer à cet inconvénient, il faut, pendant que l'étoffe est encore imbibée de liquide et aussitôt que la tache a disparu, saupoudrer de gypse ou de poudre de lycopode toute l'étendue imprégnée. On laisse alors sécher et on enlève ensuite la poudre avec une brosse.

Les taches de peinture à l'huile s'enlèvent avec du sulfure de carbone; beaucoup peuvent être enlevées avec de l'essence de térébenthine, les taches sèches et anciennes avec du chloroforme. Pour ces dernières, ainsi que pour les taches de goudron, le meilleur moyen est de les recouvrir d'une couche d'huile d'olive ou de beurre. On laisse en contact jusqu'à ce que la couleur soit ramollie, et on enlève ensuite le tout d'abord avec de l'essence de térébenthine, puis avec de la benzine.

—

N° 27. — Fabrication d'un bon coton-poudre, d'après M. Metchel.

Le procédé donne, d'après l'auteur, le coton-poudre à la fois le plus explosible et le plus soluble dans l'éther alcoolique. On fait bouillir pendant plusieurs heures, en renouvelant l'eau évaporée, 2 parties de coton avec une de carbonate de potasse et 100 parties d'eau ; on lave le coton et on le sèche. On traite ensuite 7 parties de ce coton ainsi purifié par un mélange de 4 parties en poids d'acide nitrique de 1.42 de densité, chargé de vapeurs nitreuses, et de 4 parties d'acide sulfurique de 1.84 de densité, après que ce mélange a été refroidi vers 27 degrés. On abandonne le tout dans un endroit frais pendant quatre jours, après quoi on retire le coton, on le lave à l'eau chaude, puis à l'eau distillée froide, on l'exprime et on le sèche. On obtient ainsi 11 parties de coton-poudre parfaitement blanc, brûlant sans résidu et se dissolvant facilement dans l'éther sulfurique, l'éther azotique, l'éther acétique et l'acide acétique cristallisable. Le coton-poudre devient encore meilleur si on le soumet à un second traitement par le mélange acide.

—

N° 28. — Écaille de tortue artificielle.

D'après l'*Art Journal*, on peut donner à la corne l'apparence de l'écaille de tortue en la frottant avec une pâte faite de deux parties de chaux, une de litharge, et un peu de lessive

de soude. Il faut naturellement laisser sécher cette pâte jusqu'à ce qu'elle ait pris la consistance nécessaire. Ce mélange est analogue à la teinture indienne pour les cheveux ; il agit sur le soufre contenu dans la corne, pour former du sulfure de plomb ; on obtient ainsi des taches noires qui font contraste avec la couleur plus claire de la corne. L'écaille de tortue artificielle se prépare en faisant fondre de la gélatine avec différents sels métalliques. La plus grande fabrique de peignes du monde entier est située à Aberdeen. Cette usine contient 36 fourneaux pour la préparation de la corne et de l'écaille, et 120 presses à vis, en fer, mues par la vapeur. Il y a quarante ans, les peignes portés par les dames, qui étaient de grande dimension, étaient fabriqués en Angleterre et aux États-Unis ; le principal débouché de ce produit était l'Espagne et l'Amérique du Sud. Ces peignes, qui avaient souvent près de $0^{m}.60$ de largeur et de $0^{m}.15$ à $0^{m}.30$ de hauteur, entouraient les deux tiers de la tête. La partie supérieure était ornée à jour, et les femmes espagnoles y attachaient leurs voiles. La fabrication de ces articles se faisait à la main, ainsi que le polissage ; aussi le prix en était-il très-élevé : entre 75 et 100 francs. Pendant un moment, on se servit de l'écaille pour en faire des boîtiers de montre ; mais cette pratique n'a pas eu de succès et est maintenant tout à fait tombée en désuétude.

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Rapport sur les progrès de la chimie à l'Exposition de Vienne, en 1873 (1), présenté au Conseil d'État par M. Émile Ador, Dr Ph, professeur suppléant à l'Université de Genève. — Brochure in-8°, de 53 pages.

Dans cet aperçu, écrit en français, l'auteur, qui avait pris sa part aux travaux des commissaires et qui fut spécialement chargé de l'examen de la 5e section du 3e groupe, comprenant toutes les matières colorantes, les encres, les allumettes, les vernis, laques, colles, amidons, etc., examine ce qu'il trouve dans chaque groupe de plus spécialement dépendant de la chimie. C'est ainsi qu'en un petit nombre de pages, il donne une idée très-exacte des progrès que la chimie a fait faire dans les groupes 1, 2, 3, 5, 6, 7, 11. Nous ne voulons pas faire de citations de la brochure, puisque nous publions en ce moment une étude plus complète et que nous nous exposerions à des répétitions, mais nous ne voulons pas cependant laisser attendre à nos lecteurs cet aperçu sur l'emploi des couleurs d'aniline, relevé sans aucun doute sur des documents officiels.

« Ce sont, nous dit M. Ador, les couleurs d'aniline qui attirent le plus l'attention ; leur fabrication a pris un grand développement et plusieurs nouveaux procédés ont été découverts ces dernières années. On est frappé du développement de cette industrie, surtout en Allemagne, lorsqu'on réfléchit que les premières découvertes ont été faites en Angleterre, en 1856 (Perkin, Hofmann), et, en France, en 1859-60 (Verguin, Béchamp, Girard et de Laire, Monnet, etc.). La valeur des couleurs fabriquées s'élevait à 9 millions environ en 1862, et maintenant à plus de 40 millions. L'Allemagne seule entre dans ce chiffre pour la moitié et emploie environ 35,000 quintaux d'aniline par an, dont elle tire une bonne part de l'étranger. Le plus grand progrès obtenu dans cette branche de l'industrie est la fabrication de la fuchsine, sans acide arsénique, d'après la méthode de Coupier, c'est-à-dire par l'action du nitrobenzol mélangé de nitrotoluol sur l'aniline brute, en présence d'un métal et d'un acide (zinc et acide chlorhydrique). Cette réaction, connue depuis longtemps, n'a pu réussir en pratique que depuis 1872, et c'est surtout à la fabrique de MM. Meister Lucius et Brüning, à Hœchst-sur-Mein, qu'on en doit la réalisation. »

Plus loin, au sujet de l'alizarine artificielle, M. Ador nous apprend que, pour 1872, la production totale de cette couleur s'élève déjà à 22,000 quintaux de pâte à 10 pour 100, ayant une valeur de 16 millions de francs. Le goudron renferme 0.5 pour 100 environ d'anthra-

(1) Genève, imprimerie Vérésoffe, Garrigues et Comp. Cette brochure, sans nom de libraire et sans prix, ne paraît pas destinée à la vente. Nous l'avons reçue directement de l'auteur. Dr Q.

cène ; la production totale étant de plus de 5 millions de quintaux est suffisante pour couvrir toutes les demandes d'alizarine. La consommation actuelle de garance est de 1 million de quintaux, valant 40 millions de francs.

Dictionnaire de chimie pure et appliquée, comprenant la chimie organique et inorganique, la chimie appliquée à l'industrie, à l'agriculture et aux arts, la chimie analytique, la chimie physique et la minéralogie ; par M. Ad. Wurtz, membre de l'Institut, avec la collaboration d'un grand nombre de chimistes.

Le 17e fascicule, qui vient de paraître, contient les feuilles 59 à 66 du 2e volume. Il commence à Phéorétine et va jusqu'à Platine (composés ammoniés). — Les principaux articles de cette livraison sont Phosphates (emploi agricole) ; par M. Dehérain. Cet article est très-court. Phosphines (26 colonnes) ; par M. Ed. Willm. — Combinaisons phospho-platiniques ; par M. A. Henninger. — Phosphore et ses combinaisons ; analyse, par M. Ed. Willm (68 colonnes). Phosphore, partie industrielle, avec tous les appareils usités en fabrique. Excellent article, difficile à faire ; par M. E. Kopp (20 colonnes). — Photographie, article bien résumé en 25 colonnes ; par M. G. Salet. — Platine et ses composés. Très-grand article, non terminé, et faisant déjà 45 colonnes ; par M. Ed. Willm, pour les combinaisons du platine, et pour le platine seul, par M. Debray. Enfin, beaucoup d'autres petits articles trop nombreux pour être cités.

On voit que M. Ad. Wurtz a des collaborateurs laborieux et qu'il a su les choisir. On assure qu'il va les aider un peu et qu'il prépare pour le *Dictionnaire* deux ou trois grands articles d'une grande importance.

En résumé, le *Dictionnaire* avance et sera bientôt complet. Si on ne fait pas de suite une nouvelle édition, il est probable qu'alors un supplément viendra le compléter et le mettre tout à fait au niveau des derniers progrès accomplis.

Le Cartésianisme, ou la véritable rénovation des sciences ; par M. Bordas-Demoulin. — Ouvrage couronné par l'Institut ; suivi de la *Théorie de la substance et de celle de l'infini.* — Nouvelle édition in-8°, publiée par M. Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, n° 55, à Paris. 1874. — Prix : 8 francs.

Ce livre, couronné par l'Institut en 1841, et publié pour la première fois à Paris, chez M. Hetzel, 1843, contient l'histoire du Cartésianisme, c'est-à-dire l'exposition des doctrines de Descartes et l'influence qu'elles ont exercée dans toutes les directions sur la philosophie et les sciences.

Manuel de chimie pratique, analytique, toxicologique, zoochimique, à l'usage des étudiants en médecine et en pharmacie ; par M. E. Ritter, docteur ès sciences, professeur adjoint de chimie médicale et de toxicologie à la Faculté de médecine de Nancy. — Paris, 1874. — 1 vol. in-18, de 450 pages, avec 123 figures dans le texte et une planche chromolithographiée représentant l'analyse spectrale du sang. — Prix : 6 francs. — Chez M. Savy, libraire, rue Hautefeuille, n° 24, à Paris.

Traité de chimie hydraulique ; par M. Jules Lefort, de l'Académie de médecine. 1 vol. in-8°, de 800 pages. — Deuxième édition. — Prix : 12 francs. — Chez J.-B. Baillière et fils, éditeurs, rue Hautefeuille, 18, à Paris.

Au moment où la question des eaux potables est à l'ordre du jour, il est indispensable de connaître tout ce que l'on sait sur ce sujet si important, et nous croyons devoir rappeler à nos lecteurs l'excellent ouvrage paru en juin dernier et duquel nous avons reproduit dans ce journal l'historique si intéressant de la découverte de la composition de l'eau.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

41949 Paris. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE, et COCK, rue de Rivoli, 144.

LIBERTÉ. — ÉGALITÉ. — FRATERNITÉ.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE.

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES.

Travaux publiés à l'étranger.

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES.

JOURNAL MENSUEL.

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

389e Livraison. MAI. Année 1874.

AVIS.

Nous avons l'honneur de prévenir nos Abonnés, dont l'abonnement court depuis le mois de janvier de cette année, que nous attendrons jusqu'à la fin du mois de mai le montant de leur renouvellement. Passé ce délai, nous préparerons nos traites pour les remettre, le 15 juin, au banquier qui les fera encaisser à la fin de juin. Nos Abonnés, s'ils veulent éviter 1 franc de frais d'encaissement, doivent donc nous envoyer le montant de leur abonnement par un bon sur la poste, de 20 francs, à notre ordre, avant le 15 juin, dernier délai.

Dr QUESNEVILLE.

Ce 5 mai 1874.

SOMMAIRE.

Pages

Académie des sciences..... 387

SÉANCE DU 23 MARS. — M. Berthelot. — M. Béhier. — Sur une opération de transfusion du sang faite à l'Hôtel-Dieu. — M. Larrey. — M. H. Baillon. — M. Alph. Guérin : Du rôle pathologique des ferments dans les maladies chirurgicales. Nouvelle méthode de traitement des amputés. — M. J. Boussinesq. — M. E. Vicaire. — M. de Chancourtois. — M. Gaugain. — M. Mascart. — M. Croullebois répond aux critiques de M. Henri Sainte-Claire Deville. — Sur les combinaisons de l'hydrogène avec les métaux alcalins ; par MM. Troost et Hautefeuille. — Sur quelques bronzes de la Chine et du Japon, à patine foncée ; par M. H. Morin. — M. Edm. Perrier. — M. A. Chatin. — Les poussières atmosphériques ; par M. G. Tissandier. — M. J. Kolb. — M. Rommier. — Deux brochures de M. A. Baudrimont, de Bordeaux. — M. Fouret. — M. Painvin. — M. Manheim. — M. Rayet. — M. Bouty. — M. Cazin. — M. A. Clermont. — Sur quelques propriétés endosmotiques de la membrane de la coque des œufs d'oiseaux ; par M. V. Gayon. — M. Jannetaz. — Sur la matière colorante rouge du sang ; par M. Béchamp. — M. Brocchi. — M. E. Heckel. — Étude expérimentale sur l'ammoniémie ; par MM. Feltz et Ritter. — Présentation de candidats à la place d'académicien libre, laissée vacante par le décès de M. Passy..... 387

SÉANCE DU 30 MARS. — Installation au fauteuil de feu Nélaton de M. Gosselin. — L'ouvrage de MM. de Quatrefages et Hamy. — Sur un appareil de M. Moncoq, pour opérer la transfusion du sang. — Sur le service hydrométrique du bassin de la Seine ;

Pages

par M. Belgrand. — Le *Manuel de minéralogie* de M. Descloizeaux. — Élection de M. Breguet comme académicien libre. — Rapport de M. Brongniart sur un mémoire de M. Renault. — M. Chatin. — M. Lanessan. — Méthode d'agrandissement photographique pour les observations astronomiques ; par M. Ch. Zenger. — M. A. Picart. — M. Merget. — MM. Lartigue et Forest. — M. J. Friès. — Procédés d'élevage des vers à soie ; par M. de Saint-Criq Casaux. — M. Laussedat. — M. Volpicelli. — M. Desains. — De l'action de l'ammoniaque sur l'acétone ; par MM. W. Ochsner et A. Pabst. — Sur le bleu égyptien ; par M. de Fontenay. — Recherches expérimentales sur l'influence que les changements dans la pression barométrique exercent sur les phénomènes de la vie ; par M. P. Bert. — M. Chasles et M. Boncompagni. — M. Morin et la *Revue d'artillerie*..... 393

Séance du 6 Avril. — Mort de M. Hansen. — M. Chasles. — M. Faye. — Secousses de tremblements de terre éprouvées en Algérie le 28 mars 1874. — M. Tisserand. — MM. J. Pierre et Puchot. — M. Carpentier. — M. Neyreneuf. — Sur un nouveau procédé pour l'étude et le dosage de l'alcool des vins ; par M. Duclaux. — M. J. Morin. — M. de Mat. — M. E. Robert. — Sur l'emploi des alcalis du goudron de houille à la destruction du Phylloxera ; par M. A. Rommier. — M. Mannheim. — M. L. Dufour. — M. A. Crova. — Densité de l'hydrogène combiné aux métaux ; par MM. Troost et Hautefeuille. — Expériences concernant les combustions au sein de l'organisme animal ; par M. Schutzenberger. — M. E. Grimaux. — Sur des modifications apportées à la préparation du fer réduit ; par M. Crolas. — Sur le dosage de la chaux dans les eaux météoriques ; par M. Marié-David. — Injection d'ammoniaque dans les veines, pour combattre les accidents produits par la morsure de la vipère ; par M. Oré. — M. Thenard et les vipères de la Bourgogne. — M. Cosson et M. Larrey, sur le traitement à suivre contre la morsure des vipères. — M. E. Heckel. — Ascension scientifique à grande hauteur, exécutée le 22 mars 1874 ; par MM. Crocé-Spinelli et Sivel. Relation complète. — Sur l'usage de l'oxygène en ballon ; par M. W. de Fonvielle. — Sur les effets physiologiques ressentis par M. F. Leblanc dans les mines..... 396

Les produits chimiques à l'Exposition de Vienne (suite). — Expositions spéciales des différents pays ; par M. Emile Kopp..... 405

Laboratoire technique du Polytechnicum de Zurich..... 423

Notice sur les oxyphénylsulfites d'ortho et de paratoluidine ; par M. T. Lecco. — De la détermination du point de fusion de certains alliages, comme ceux de plomb et d'étain ; par M. R. Gnehm..... 423

Recherche des corps amers étrangers dans la bière ; par M. Kubicki. 425

L'anthracène et l'alizarine artificielle. Conférence faite à la Société des arts (de Londres) ; par M. Frederick Versmann, Ph. D..... 433

De l'altération des cours d'eau par les impuretés des fabriques et des villes. — Moyens d'y remédier ; par M. Fischer..... 449

Mémoire sur le rôle du phosphore et des phosphates dans la putréfaction ; par M. Jules Lefort..... 464

Le Passage de Vénus du 9 décembre 1874 ; par M. R. Radau..... 474

De la crémation des cadavres ; par M. le docteur Reclam (de Leipzig)..... 484

Notices diverses..... 488

De la fixation des mordants de fer et d'alumine sur les tissus de coton ; par M. Schults. — Sur une boussole sphérique ; par M. Émile Duchemin. — Sur un nouveau procédé de conservation des bois ; par M. A. Hatzfeld. — Collége de France... 488

Publications nouvelles..... 493

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Mort apparente et mort réelle. Artériotomie. — Moyen facile et certain de distinguer la mort apparente de la mort réelle et de rendre impossibles les enterrements prématurés ; par M. le docteur Veyne. — In-8°, de 28 pages ; 1874. — Prix : 1 franc. — Paris ; M. A. Delahaye, place de l'École-de-Médecine.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 23 mars 1874. — Étude thermique des phénomènes de la dissolution; réaction de l'eau sur l'acide azotique; par M. Berthelot.

— Sur une opération de transfusion du sang faite par M. Behier à l'Hôtel-Dieu. — Au moment où M. Behier a pratiqué la transfusion, la malade semblait menacée d'une mort immédiate. Le pouls était imperceptible, la faiblesse telle que tout mouvement était impossible, la vue était presque éteinte, la parole impossible. Toute substance, ingérée en si petite proportion que ce pût être, était immédiatement vomie. La cause de cet état était une métrorrhagie incessante, probablement consécutive à une fausse couche.

Dans sa leçon, le professeur a insisté plus spécialement sur les points suivants :

L'utilité qu'il y a à injecter le sang pur en nature, sans défibrination préalable, sans abaissement préalable de température. Ces observations préliminaires, destinées à empêcher la coagulation de la fibrine, sont inutiles quand l'opération est faite promptement, ce qui est facile. M. Behier a insisté sur l'utilité qu'il y a à injecter du sang, non pas mort, comme lorsqu'on fait ces manœuvres préparatoires, mais bien vivant et pourvu de globules non altérées par le battage et la réfrigération, et, en outre, offrant encore intactes les matières albuminoïdes dont le rôle nutritif est certainement considérable, en même temps qu'elles servent éminemment à la suspension et à la plus facile circulation des hématites.

M. Behier décrit ensuite le manuel opératoire de la transfusion, le moyen de bien introduire la canule dans la veine, la nécessité d'opérer lentement, car d'une réplétion trop brusque et trop forte du ventricule droit pourrait résulter une asphyxie pulmonaire et la mort. Enfin il insiste sur la nécessité de n'injecter à la fois que de petites quantités de sang. Dans le cas actuel, il n'a injecté que 80 grammes de sang, et cela a suffi pour ressusciter la malade, on peut dire, et aujourd'hui la guérison est complète.

— M. Larrey rappelle, à ce sujet, les observations qu'il a communiquées il y a quelque temps à l'Académie, et qu'il tenait du docteur de Belina, *sur la transfusion du sang défibriné par un nouveau procédé pratique.* L'Académie a reçu, à cette époque, deux exemplaires du mémoire imprimé de l'auteur.

— Sur l'origine du macis de la muscade et des arilles en général; par M. H. Baillon.

— Du rôle pathogénique des ferments dans les maladies chirurgicales. Nouvelle méthode de traitement des amputés; par M. Alph. Guérin. — Cette méthode, qui a l'expérience pour elle, puisqu'elle date déjà de près de quatre années, consiste à soustraire les amputés à l'action de l'air, en enveloppant leurs membres d'un pansement formé avec de la ouate qui, d'après M. Alph. Guérin, filtre l'air empesté de germes, et s'oppose à l'infection des plaies.

Nous croyons nous rappeler qu'il y a une dizaine d'années, M. Jules Guérin, l'ancien rédacteur de la *Gazette médicale*, sans penser en aucune manière aux germes de l'air, opérait aussi des miracles en faisant le vide autour des plaies à l'aide d'un appareil pneumatique; enfin, il faut qu'on sache que voilà longtemps que l'on s'oppose à l'infection des plaies en humectant les bandages d'eau phéniquée, et en répandant dans les salles des blessés le même acide phénique. Le docteur Déclat, dans une de ses dernières brochures sur le traitement des plaies par l'acide phénique, rappelle que, durant le siége de Paris, l'ambulance Américaine, où il allait régulièrement donner son concours, employait ce traitement sur sa recommandation, et que pas un seul opéré ne fut atteint de complications et sortit guéri, ce qui n'arrivait que bien rarement dans les autres hôpitaux.

M. Alphonse Guérin n'emploie pas les antiseptiques, mais il filtre l'air à travers sa ouate. Dans sa note, où il se montre un partisan convaincu des théories de M. Pasteur, il affirme que c'est aux germes de l'atmosphère qu'il faut attribuer ce qu'il appelle le typhus chirurgical, et que la ouate, en s'opposant à l'entrée des germes, est cause de la guérison sans complication.

M. Pasteur, malgré le plaisir qu'il a éprouvé à la lecture de son Mémoire, a cru devoir faire

des réserves, et a écrit ces sages paroles : « La ouate agit, évidemment, comme le pense M. Guérin : elle ne porte à la plaie que de l'air filtré et pur; peut-être aussi a-t-elle sur les pansements ordinaires l'avantage d'une occlusion moindre que dans ces derniers, de telle sorte qu'elle expose la plaie pendant toute la durée du pansement au contact de l'oxygène pur, ce qui pourrait bien avoir une efficacité propre sur la guérison. Mais pourquoi le pus ne se putrifie-t-il pas dans le nouveau mode de pansement, quand il est bien réussi? Je ne pense pas qu'on puisse douter aujourd'hui que l'odeur putride du pus ne soit due à la présence d'organismes-ferments aérobies ou anaérobies. Or, les germes de ces organismes doivent exister en plus ou moins grand nombre à la surface de la plaie et dans la ouate au début des opérations et du pansement; pourquoi ne se développent-ils pas? Dès lors, voici ma question : l'absence de putréfaction du pus à la surface de la plaie, si le pansement est bien fait, n'aurait-elle pas pour cause cette circonstance que les proportions entre la quantité de pus développé et l'infiltration des parties aqueuses du pus dans la ouate, agissant comme corps poreux, donnerait au pus un état physique qui l'empêcherait de permettre la multiplication des organismes, à peu près comme il est impossible de faire vivre les ferments dans des liquides fermentescibles plus ou moins concentrés, quoique ces derniers soient propres, par leur composition, à servir de nourriture à ces ferments? La levûre de bière ne fait pas fermenter les sirops de sucre. »

Quoi qu'il en soit, le traitement chirurgical du docteur Alph. Guérin, plus facile à employer que les antiseptiques, puisque la ouate se trouve partout, est aujourd'hui bien apprécié par les chirurgiens des hôpitaux, et c'est un véritable progrès qu'il a accompli, et qu'il doit aux théories de M. Pasteur.

— Sur la distribution plane des pressions à l'intérieur des corps isotropes dans l'état d'équilibre limite. Mode d'intégration des équations différentielles; par M. J. Boussinesq.

— Sur la loi de l'attraction astronomique, sur les masses des divers corps du système solaire, et, en particulier, sur la masse et sur la durée du soleil; par M. E. Vicaire.

— Programme d'un système de géographie fondé sur l'usage exclusif des mesures décimales, d'un méridien 0 grades international et des projections stéréographique et gnomonique; par M. B. de Chancourtois.

— Note sur le magnétisme (suite); par M. J.-M. Gaugain.

— Sur la réfraction de l'eau comprimée; par M. Mascart.

— M. Croullebois répond aux critiques que M. H. Saint-Claire-Deville a cru pouvoir faire d'une méthode particulière qu'il a recommandée pour la détermination des densités de vapeur.

M. Croullebois, après s'être plaint des exagérations employées contre lui, et du reproche qu'on lui a fait d'avoir voulu perfectionner le procédé de Gay-Lussac, ajoute cette raison assez juste qui le libère de cette prétention : « Je regrette que M. Deville ait oublié, dans toutes ses critiques, que mon appareil était spécialement approprié à l'étude de l'hydrogène phosphoré liquide ou des corps analogues. Il aurait sans doute porté un jugement moins sévère sur mon travail, s'il avait réfléchi aux difficultés que présente le maniement de l'hydrogène phosphoré liquide ou des corps analogues. Il aurait trouvé inutile de me rappeler l'ampoule mince et effilée de Gay-Lussac, et cela pour plusieurs raisons : la première, c'est que, devant être nécessairement détachée du tube abducteur de l'appareil de M. P. Thenard, il est impossible qu'elle soit « pesée vide et ensuite pleine de liquide; » la seconde raison, c'est qu'en soufflant des ampoules très-minces à l'extrémité du tube, à cause de la volatilité du produit, la fermeture est impraticable; et, si l'ampoule vient à éclater, ce qui est arrivé plusieurs fois entre mes mains, on est exposé à des blessures profondes et dangereuses. »

M. Croullebois donne encore d'autres explications, et, en fin de compte, il nous paraît s'être parfaitement justifié. Reste à M. Deville, qui a induit un moment la presse en erreur, d'en faire autant de sa critique, et d'en expliquer surtout le motif.

— Sur les combinaisons de l'hydrogène avec les métaux alcalins; par MM. L. Troost et P. Hautefeuille. — Les recherches qui font l'objet de cette Note établissent : 1° que l'hydrogène forme avec le potassium une combinaison définie ayant l'éclat d'un métal, et dont la composition est representée exactement par la formule K^2H ($K = 39$, $H = 1$); 2° que

l'hydrogène forme avec le sodium une combinaison définie, d'aspect métallique, et dont la composition est représentée exactement par la formule $Na^2 H$ (Na = 23, H = 1).

Voici quelques-unes des propriétés de ces métaux alcalins dans leur contact avec l'hydrogène.

Potassium hydrogéné. — Le potassium soumis à l'expérience était contenu dans une nacelle de fer placée au fond d'un tube de verre communiquant par un tube en T, d'une part avec un manomètre, et d'autre part avec un robinet à trois voies, qui permettait de le mettre en communication, soit avec une pompe de Sprengel, soit avec une source d'hydrogène pur et sec. Le tube contenant le métal pouvait être porté successivement à diverses températures que l'on maintenait constantes pendant un très-grand nombre d'heures. On a constaté ainsi qu'on peut fondre le potassium et le maintenir liquide dans une atmosphère d'hydrogène sans qu'il y ait absorption de ce gaz. L'hydrogène ne commence à être absorbé qu'au-dessus de 200 degrés; à cette température, l'absorption est d'une lenteur extrême; elle est beaucoup plus rapide, si l'on chauffe vers 350 ou 400 degrés.

En opérant sur $2^{gr}.500$ de potassium, il a fallu deux cent cinquante heures pour saturer ce métal chauffé à 290 degrés.

Le potassium hydrogéné, préparé par un long séjour dans le gaz hydrogène, est, à la température ordinaire, très-cassant, semblable, par son aspect, à un amalgame d'argent, dont il a le grain cristallin et tout l'éclat; aussi est-il difficile de se défendre de comparer le potassium hydrogéné à un véritable alliage. Ce composé peut être fondu dans le gaz hydrogène ou dans le vide sans subir la moindre altération. Mais, au contact de l'air, il s'enflamme immédiatement. Le potassium hydrogéné, chauffé au-dessus de 200 degrés dans le vide, commence à se dissocier.

Le potassium hydrogéné a été analysé en extrayant, au moyen de la pompe de Sprengel, le gaz hydrogène de la combinaison préalablement débarrassée du gaz dissous. 1 volume de potassium était combiné à 126 volumes d'hydrogène, la formule $K^2 H$ exige $124^{vol}.6$.

Sodium hydrogéné. — Le sodium peut être fondu dans le gaz hydrogène sans absorber la moindre trace de ce gaz. Ce métal n'absorbe pas encore l'hydrogène à 200 degrés. C'est seulement vers 300 degrés que cette propriété du sodium commence à se manifester. Dès 421 degrés, elle cesse de se produire.

Ce corps est mou comme le sodium à la température ordinaire; mais il devient très-cassant, facile à pulvériser, cristallin un peu avant sa fusion. Il est blanc d'argent, un peu plus fusible que le sodium, et doué de plus d'éclat que ce métal; il présente donc l'aspect d'un alliage. Ce corps éprouve une dissolution régulière entre 330 et 430 degrés.

Analysé en extrayant le gaz hydrogène à l'aide de la pompe de Sprengel : 1 volume de sodium était combiné à 237 volumes d'hydrogène; la formule $Na^2 H$ exige 238 volumes.

Le lithium et le thallium ne se combinent ni l'un ni l'autre avec l'hydrogène dans les limites de température et de pression où se forment les composés du potassium et du sodium.

Le lithium, chauffé à 500 degrés dans le gaz hydrogène sous la pression de 760 millimètres, absorbe dix-sept fois son volume de gaz; le thallium, dans les mêmes conditions, n'en dissout que trois fois son volume.

— Sur quelques bronzes de la Chine et du Japon à patine foncée. Note de M. H. Morin, préparateur de chimie au Conservatoire.

En 1869 eut lieu, au Palais de l'Industrie, une exposition d'objets de la Chine et du Japon, parmi lesquels plusieurs bronzes d'une beauté remarquable. Ces bronzes appelaient l'attention, non-seulement par la délicatesse de leurs filigranes, mais encore par la couleur de leur patine; celle-ci, en effet, se montrait, sur la plupart des pièces, d'un beau noir mat. Cette riche collection caractérisait nettement une des époques de l'art asiatique. La composition de ces bronzes était peu ou point connue; il était intéressant de la déterminer, aussi bien au point de vue scientifique qu'au point de vue des ressources que l'alliage chinois pouvait offrir à l'art moderne. M. Morin s'est livré à cette étude délicate sur sept échantillons qui lui furent remis par M. Barbedienne.

Les bronzes japonais ou chinois renferment une quantité exceptionnelle de plomb; c'est

leur caractère propre. Ainsi, les proportions de l'alliage, à quelques variantes près, sont les suivantes : cuivre, 80; plomb, 10; étain, 4; zinc, 2; et le reste est constitué par des substances adventives : fer, nickel, arsenic, soufre et or. On voit que ces bronzes renferment une quantité de plomb beaucoup supérieure à celle qui entre dans la composition des bronzes d'art européens.

Dans certains échantillons analysés par M. Henri Morin, la proportion du plomb s'est élevée jusqu'à 20 pour 100; mais, dans ces échantillons, la proportion d'étain était aussi augmentée, et atteignait jusqu'à 7 pour 100. L'alliage résultant a peu de solidité; les objets fabriqués avec ce bronze sont extrêmement fragiles; plus d'un amateur a dû s'en apercévoir en voyant des vases d'un grand prix se briser presqu'au moindre choc.

Le bronze à 10 pour 100 de plomb présente, au contraire, des qualités remarquables; il se moule avec facilité; son grain est serré et il prend vite, chauffé au moufle, cette patine noire qui tient au métal lui-même, et qui avait fait croire d'abord à l'existence d'un vernis spécial.

Pour obtenir une fonte bien réussie, il importe de ne couler que des objets très-minces, comme le font les Chinois, autrement il se produit une sorte de liquation, et l'opération échoue dans la plupart des cas.

M. Henri Morin, après avoir analysé les échantillons de M. Barbedienne, a recomposé de de toutes pièces le bronze japonais. Différents échantillons sont placés sous les yeux de l'Académie avec leurs filigranes représentant différentes images. On grave le métal, on le place dans un bain galvanique au cyanure d'argent. Le sel d'argent se dépose sur les creux. On passe au feu de moufle. L'argent est réduit et apparaît en traits fins et déliés sur la patine d'un beau noir. Les arts auront évidemment à tirer parti de ces nouvelles recherches.

— Sur les lombriciens terrestres exotiques des genre *urocheta* et *pericheta*; par M. Edm. Perrier.

— De quelques faits généraux qui se dégagent de l'androgénie comparée; par M. A. Chatin.

— Les poussières atmosphériques; par M. G. Tissandier. — Voici les conclusions de l'auteur : « La proportion de matières solides en suspension dans l'air, en tombant à l'état de sédiment, est assez considérable pour jouer un rôle réel dans la physique du globe terrestre. Nos résultats démontrent que les poussières aériennes sont formées environ de un tiers de substances organiques très-combustibles et de deux tiers de matières minérales. Nous croyons devoir insister particulièrement sur la présence du fer, que nous avons rencontré en proportion notable dans les échantillons de poussière que nous avons examinés. »

— Recherches sur la formation du superphosphate de chaux; par J. Kolb. — Ce Mémoire, bourré de formules, et qui aurait gagné à avoir une conclusion, est renvoyé à l'examen de MM. Peligot et Thenard. Espérons qu'un rapport sera fait, car il a une importance que ces chimistes praticiens apprécieront.

— Onze communications nouvelles sont signalées, dans la correspondance, sur des procédés pour détruire le philoxera.

M. P. Thenard profite de la circonstance pour rappeler que, dès 1869, M. Rommier, qui a fait un grand nombre de travaux sur les divers produits de la rouille, lui écrivait pour lui conseiller les alcalis du goudron de houille. A ce propos, il en prépara des quantités importantes qui furent expédiées à M. le docteur Chaigneau, à Bordeaux, et à la Société d'agriculture de la Gironde. Que sont-elles devenues?

— M. Le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la correspondance plusieurs brochures, dont deux de M. A. Baudrimont, de Bordeaux : *Étude des différents sols du département de la Gironde*, et *Observations sur la composition des guanos*. » A propos de guanos, on n'entend plus parler de M. Chevreul; il nous semble cependant que sa dernière Note ne devait pas être la dernière, et que l'ensemble de ses communications devait avoir une conclusion.

— Sur les systèmes de courbes planes, algébriques ou transcendantes, définies par deux caractéristiques; par M. Fouret.

— Condition explicite pour qu'une conique ait un contact du cinquième ordre avec une courbe donnée; par M. Painvin.

Ces deux mémoires sont présentés par M. Chasles.

— Deux théorèmes nouveaux sur la surface de l'onde; par M. A. Manheim. (Extrait d'une lettre adressée à M. O. Bonnet.)

— Sur un cadran solaire grec trouvé, par M. O. Rayet, à Héraclée du Latmos; Note de G. Rayet.

— Sur l'aimantation de l'acier. Note de M. E. Bouty, présentée par M. Jamin.

— Effets calorifiques du magnétisme dans un électro-aimant à plusieurs pôles. Note de M. A. Cazin, présentée par M. Jamin.

— Recherches sur les trichloracétates et leurs dérivés; par M. A. Clermont.

— Sur quelques propriétés endosmotiques de la membrane de la coque des œufs d'oiseaux; par M. V. Gayon.

« M. Dumas, dans ses savantes *Recherches sur la fermentation*, etc., etc. » *Savantes!* M. Gayon ne peut donc pas parler de ces recherches sans pondre aussitôt un adjectif? Enfin, résumons l'expérience de M. Gayon présentée par M. Pasteur. La membrane de la coque des œufs possède un pouvoir endosmotique très-différent, suivant le sens dans lequel elle est placée. Cette membrane, placée au-dessus d'un tube d'endosmomètre et plongée dans l'eau sucrée, laisse pénétrer le liquide assez vite; renversée, le liquide sucré ne passe plus que très-difficilement.

« La membrane des cellules, dit à ce propos M. de Parville, jouirait donc du pouvoir de laisser passer certains liquides d'un sens dans un autre, mais point en sens inverse. Ces faits peuvent élucider certains problèmes de physiologie encore très-obscurs.

Ajoutons que déjà M. Matteucci avait fait des observations analogues en se servant de la peau de la grenouille. »

— Sur l'emploi du bisulfate de potasse pour la distinction des sulfures naturels (suite); par M. E. Jannetaz.

— Sur la matière colorante rouge du sang; par M. Béchamp. — J'ai poursuivi mes recherches sur le sang, et j'ai réussi à en isoler la matière colorante rouge totalement privée des autres matières albuminoïdes et gardant sa solubilité.

Le sang défibriné est étendu de la quantité d'eau strictement nécessaire pour amener la destruction et la dissolution des globules rouges. La liqueur est aussitôt additionnée d'extrait de Saturne, tant que celui-ci occasionne la formation d'un précipité. Ce précipité, qui est très-complexe, ne contient presque pas de matière albuminoïde. On l'éloigne par une filtration soignée; un lavage à l'eau le décolore presque complétement. La liqueur filtrée, sans y ajouter les dernières eaux de lavage, est additionnée à son tour d'extrait de Saturne ammoniacal (un dixième d'ammoniaque caustique ajouté à l'extrait de Saturne au moment de s'en servir : un nouveau et très-volumineux précipité apparaît; on s'arrête au moment où le précipité cesse de se former. On laisse déposer la préparation en l'abritant avec soin contre l'acide carbonique, ou bien l'on filtre en évitant l'accès de l'air, dont l'acide carbonique décompose aisément le second précipité plombique (1). Toute la matière colorante reste en dissolution, le précipité plombique se décolore par les lavages.

La solution rouge, très-foncée, que l'on obtient est traitée par le carbonate d'ammoniaque, ou par un courant d'acide carbonique, pour éloigner l'excès d'oxyde de plomb. On s'assure aisément, par l'acide sulfurique étendu ou par l'hydrogène sulfuré, que tout le plomb a été enlevé.

Cette solution se dessèche, à l'étuve (35 à 40 degrés), en lames minces d'un beau rouge grenat, lesquelles se dissolvent, avec une belle couleur rouge, dans l'eau additionnée de carbonate d'ammoniaque. La matière ainsi isolée, chauffée avec précaution en présence d'un peu de chlorure de sodium et d'acide acétique, sur la lame porte-objet du microscope, donne les cristaux d'hémine; mais cette matière n'est point pure : elle contient, à l'état d'acétates, les alcalis du sang et probablement l'urée. J'ai réussi à l'obtenir exempte d'alcalis par le tour de main que voici.

(1) Ce précipité contient les matières albuminoïdes incolores du sang. J'ai déjà dit qu'il y existait au moins deux matières de cette nature distinctes.

La solution rouge, obtenue après la précipitation par l'extrait de Saturne ammoniacal, est mêlée avec la moitié de son volume d'alcool à 50° centigrades, et ensuite additionnée d'extrait de Saturne ammoniacal tant qu'il se fait un précipité. La combinaison plombique insoluble, que l'on obtient ainsi, est rouge brique cette fois; elle conserve cette couleur après les lavages à l'alcool marquant 40° centigrades. Les liqueurs filtrées sont à peine colorées. La filtration et le lavage doivent être faits à l'abri absolu de l'acide carbonique. Le précipité lavé, délayé dans de l'eau additionnée d'un peu de carbonate d'ammoniaque, est décomposé par l'acide carbonique. La nouvelle solution rouge se coagule, par la chaleur, déjà à 61 degrés; si on la dessèche et qu'on l'incinère, on trouve que les cendres ne sont point alcalines : il est aisé d'y constater la présence du fer.....

— Observations sur les spermatophores des crustacés décapodes; par M. Brocchi.

— Différenciation des mouvements provoqués et spontanés. Étude sur l'action de quelques agents réputés anesthésiques, sur l'irritabilité fonctionnelle des étamines de mahonia. Note de M. E. Heckel, présentée par M. P. Duchartre.

— Étude expérimentale sur l'ammoniémie; par MM. V. Feltz et E. Ritter. Note communiquée par M. Ch. Robin. — Les auteurs établissent les faits suivants, basés sur des expériences et sur des observations cliniques et chimiques :

1° Les urines, en dehors des affections de l'appareil génito-urinaire, ne sont ammoniacales que très-rarement. On peut accuser, dans l'immense majorité des cas d'alcalescence, le défaut de propreté des vases ou le mélange des urines avec des substances albuminoïdes plus ou moins altérées.

2° Les urines mises en contact avec du ferment ammoniacal, dont l'activité est démontrée par son action sur une solution d'urée pure, ne subissent pas la fermentation ammoniacale avec une égale rapidité, ce qui paraît tenir à des différences de composition.

3° Les urines d'animaux bien portants et exempts de toute lésion vésicale ou rénale, ne sont pas devenues ammoniacales par leur séjour prolongé dans la vessie, obtenu à l'aide de différentes conditions mécaniques.

4° Des sondes imprégnées de ferment n'ont pas suffi pour rendre ammoniacales les urines d'animaux bien portants.

5° Les urines ne sont devenues ammoniacales, d'une manière tout à fait temporaire, que quand on laissait à demeure la sonde imprégnée de ferment.

6° Le même effet s'est produit en introduisant dans la vessie une solution de ferment que l'on y retenait, environ douze heures, par des procédés mécaniques.

7° Les accidents uréniques ne peuvent être rapportés ni à la rétention de l'urée, ni au carbonate d'ammonium qui proviendrait de la décomposition de l'urée; car la première de ces substances est inoffensive, et la seconde ne produit d'accidents convulsifs qu'à des doses tellement concentrées qu'il est difficile d'admettre qu'elles puissent se produire dans le sang.

8° La décomposition de l'urée en carbonate d'ammonium ne se fait que sous l'influence d'un ferment ou d'agents chimiques dont nous n'avons pas à tenir compte ici. Cette décomposition ne paraît pas s'effectuer dans le sang, car des injections d'urée et de ferment n'ont pas provoqué d'accidents urémiques.

9° Ce n'est qu'en forçant la proportion de ferment que nous avons vu se produire des accidents que l'on ne peut rapporter qu'à la septicémie.

10° Les sels ammoniacaux suivants : chlorure, sulfate, phosphate, tartrate, benzoate et hippurate, injectés en solutions suffisamment concentrées dans le sang, déterminent, au point de vue physiologique, des accidents semblables à ceux du carbonate d'ammonium. Ces sels sont éliminés rapidement par les urines et par la bave; le tartrate et le benzoate ne subissent pas leur transformation habituelle. Les urines ne deviennent jamais ammoniacales; l'haleine est exempte d'ammoniaque.

11° Ces sels, en solution assez étendue pour ne pas dissoudre le globule sanguin, modifient néanmoins les propriétés de ce dernier. Ce fait est démontré par l'examen au microscope et par l'analyse des gaz retirés du sang : la capacité d'absorption du globule sanguin

pour l'oxygène est notablement diminuée, la résistance du globule sanguin à l'eau et à l'acide acétique est, au contraire, augmentée.

12° Ne pourrait-on pas attribuer une partie des accidents urémiques à la simple rétention, dans l'économie, des sels ammoniacaux normalement éliminés par l'urine, sans invoquer la transformation préalable de l'urée en carbonate d'ammonium?

A cinq heures un quart, l'Académie se forme en comité secret.

— La Commission nommée pour présenter une liste de candidats à la place d'académicien libre, laissée vacante par le décès de M. A. Passy, présente, par l'organe de M. Bertrand, la liste suivante :

En première ligne.....	M. Bréguet.
En deuxième ligne.....	M. Jacqmin.
En troisième ligne.....	M. du Moncel.
En quatrième ligne.....	M. Sédillot.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

La séance est levée à six heures et demie.

Séance du 30 mars. — M. le Président de la République ayant approuvé l'élection de M. Gosselin, il est invité à prendre place sur le fauteuil de M. Nélaton, son prédécesseur.

— Races humaines fossiles. Race de cro-magnon. — M. de Quatrefages présente la deuxième livraison du grand ouvrage qu'il publie avec M. E. T. Hamy.

— Sur un appareil imaginé par M. Moncoq, pour opérer la transfusion du sang. — M. Moncoq est l'auteur d'un appareil déjà ancien, mais perfectionné tout dernièrement, et que M. Bouley dépose sur le bureau de l'Académie. « Cette dernière modification, dit M. Bouley, a résolu le problème de la transfusion, problème si important au double point de la physiologie et de la médecine : le sang en nature, chaud, liquide, vivant, pouvant être transmis presque directement de la veine qui le donne à celle qui doit le recevoir. »

— Sur le service hydrométrique du bassin de la Seine; par M. Belgrand. — Ce Mémoire, fait en collaboration avec M. G. Lemoine, se compose d'une Notice et d'un Atlas qui fait suite à l'ouvrage de M. Belgrand, intitulé : *la Seine, études hydrologiques*, publié en 1874, chez Dunod. « L'année 1872 a été très-remarquable, dit l'auteur; elle commence par une sécheresse dont on ne trouve que trois ou quatre exemples dans le XIXe siècle, et finit par un automne d'une humidité plus rare encore. En résumé, les relevés de l'année 1872 mettent de nouveau en évidence que la quantité de pluie tombée va en diminuant de la mer à l'intérieur des terres, et des grandes altitudes aux petites. »

— M. A. Descloizeaux fait hommage à l'Académie du premier fascicule du tome II de son *Manuel de minéralogie*, édité également chez Dunod, le grand éditeur des livres classiques et à figures.

— L'Académie procède à l'élection d'un académicien libre, dont la liste de présentation se trouve dans la précédente séance.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votans étant 56,

M. Bréguet obtient.....	42	suffrages.
M. Sédillot.....	8	—
M. du Moncel.....	6	—

M. Bréguet est donc élu. Qu'il soit heureux et qu'il continue à faire de bons instruments.

— Rapport sur un Mémoire de M. B. Renault, intitulé : *Étude du genre Myelopteris*. Excellent et consciencieux rapport de M. Brongniart, concluant à l'insertion dans le *Recueil des savants étrangers*.

— Sur l'intégration des équations aux dérivées partielles du second ordre. Mémoire de M. A. Picart.

— Sur la reproduction artificielle des phénomènes de thermo-diffusion gazeuse des feuilles par les corps poreux et pulvérulents humides. Note de M. A. Merget.

— De quelques faits généraux qui se dégagent de l'androgénie comparée; par M. A. Chatin.

— Observations sur la disposition des faisceaux fibro-vasculaires dans les feuilles; par M. J. L. de Lanessan.

— Sur une méthode d'agrandissement photographique pour les observations astronomiques. Note de M. Ch. Zenger, présentée par M. Faye. — Le procédé proposé par l'auteur consiste dans les points suivants :

1° Observation du passage de Vénus par un point donné du disque du soleil, au lieu de l'observation du contact avec les bords.

2° Remplacement de l'observation directe, par la photographie, au moyen d'un miroir sphérique à long foyer, pour obtenir des images peu affectées par l'aberration sphérique dont la grandeur et le signe sont bien connus.

3° Enfin, grossissement des images ainsi obtenues par mon procédé, corrigeant les aberrations de la photographie originale jusqu'à donner une précision de 0.01 à 0.005 de seconde en position.

— Sur un sifflet électro-automoteur pour les locomotives. Note de MM. Lartigue et Forest, présentée par le général Morin.

— M. J. Friès adresse une note concernant l'efficacité de l'eau ammoniacale obtenue par l'épuration du gaz de la houille, pour détruire les insectes attaquant les végétaux.

— M. de Saint-Criq Casaux adresse une Note relative aux meilleurs procédés d'élevage des vers à soie. Son procédé est tout hygiénique : éviter l'accumulation et avoir recours à une ventilation rationnelle.

— Sur l'emploi des signaux lumineux dans les opérations géodésiques; par M. Laussedat.

— L'analyse d'un cohibent armé et clos démontre que l'influence électrique ne traverse pas les masses conductrices. Note de M. P. Volpicelli.

— Sur le mouvement de l'air dans les tuyaux. Note de M. Ch. Bontemps, présentée par M. Desains.

— De l'action de l'ammoniaque sur l'acétone; par MM. W. Œchsner et A. Pabst. — Un Mémoire, présenté par M. Vincent, signale la présence de la méthylamine et de l'aldéhyde dans l'acide pyroligneux brut. L'auteur explique la formation de ces corps par l'action de l'ammoniaque sur l'acétone, pendant le cours des distillations qu'on fait subir à l'alcool méthylique brut pour le purifier, et il affirme avoir obtenu de l'aldéhyde et de la méthylamine par l'action réciproque de l'ammoniaque et de l'acétone.

Le dédoublement de l'acétone serait, dans cette réaction, un fait digne d'intérêt, mais contraire, il faut bien le dire, aux prévisions théoriques que l'on peut tirer de la grande stabilité de la molécule acétone. Les trois atomes de carbone de ce corps étant liés à l'autre, il paraît difficile d'en arracher un par l'action de l'ammoniaque et par une sorte de double décomposition dans le sens de l'équation donnée par M. Vincent :

$$CH^3 - CO - CH^3 + H^3Az = CH^3.H^2Az + CH^3 - CHO.$$

Il semblait donc désirable de répéter l'expérience de M. Vincent et de faire réagir, dans les conditions qu'il indique, l'ammoniaque sur l'acétone. C'est ce qu'ont fait les deux auteurs, mais en opérant sur des corps d'une grande pureté, et voici les conclusions qu'ils tirent de leurs expériences, qu'ils décrivent en détail :

« 1° Dans l'action de l'ammoniaque sur l'acétone, il ne se forme pas trace d'aldéhyde et de méthylamine;

2° Le produit de la réaction de ces deux corps l'un sur l'autre, connu depuis longtemps, n'est autre que l'acétonine de Staedeler. »

Et voilà ce que c'est. Encore un petit mémoire à la mer.

— Sur le bleu égyptien. Note de M. H. de Fontenay, présentée par M. Peligot. — Avec trois éléments seulement : le sable, le natron et la chaux, auxquels étaient ajoutées des proportions variables d'oxyde de cuivre, les anciens fabriquaient, dès l'époque la plus reculée, trois produits bien distincts :

1° Du verre que le cuivre colorait en bleu, en vert ou en rouge;

2° Une très-belle et brillante glaçure qui servait d'émail pour les figurines égyptiennes en grès taillé (*émail babylonien*);

3° Enfin, une couleur pour la peinture, qui fut en usage, pendant une période de plus de

deux mille ans, chez les anciens, et dont les modernes eux-mêmes ont quelquefois tiré parti.

C'est cette couleur, sorte d'*imitation* du lapis, qui fait l'objet de la présente note.

On la rencontre souvent dans les ruines de Thèbes et à Alexandrie. Les murailles des nécropoles souterraines de Saggara (Memphis) en sont recouvertes, et nous nous sommes assuré que les peintures bleues qui décorent les sarcophages du musée du Louvre ont été faites à l'aide de cette même matière. (Nous en présentons à l'Académie quelques échantillons, en même temps que nos spécimens de reproduction synthétique.)

Théophraste, qui en parle dans son *Traité des pierres*, l'appelle *bleu égyptien*; mais il en est déjà question dans les inscriptions hyéroglyphiques, où le lapis est distingué en lapis *vrai* et lapis *imité* : ce dernier paraît n'être autre chose que le bleu de Théophraste, découvert très-anciennement par un roi d'Égypte.

Pline et Vitruve nous apprennent qu'à Rome on employait le bleu égyptien soit comme pierre d'ornement (moulures, grains de collier, etc.), soit comme couleur pour la peinture.

Pendant longtemps les peuples de la vallée du Nil eurent le monopole de sa fabrication; le centre de la production était situé à Alexandrie; mais plus tard un Romain, nommé Vestorius, ayant découvert le secret de sa préparation, qui nous a été transmis par Vitruve, en établit plusieurs fabriques en Espagne et à Pouzzoles.

Davy, dans son voyage en Italie, retrouva un assez grand nombre de fragments de bleu égyptien ou de Vestorius à Rome et à Pompeï. Cette couleur fixa particulièrement son attention : « Car, dit-il, le principe de sa composition est parfait, savoir, celui d'incorporer la « couleur dans une masse qui ressemble à de la pierre, de manière à prévenir l'action « décomposante des éléments ». Il en fit l'analyse qualitative; quand à la synthèse, elle fut entreprise vingt ans plus tard par M. Darcet, qui obtint une substance tout à fait analogue au bleu égyptien; mais il paraît avoir tenu son procédé secret, car on n'en trouve pas trace. Il essaya, d'ailleurs, d'utiliser sa découverte, en introduisant cette nouvelle matière colorante dans l'industrie des papiers peints.

Voici le résultat des recherches que j'ai entreprises sur ce sujet dans le laboratoire de M. Péligot, au Conservatoire des Arts et Métiers.

Les échantillons de bleu antique que j'ai examinés viennent, les uns des ruines romaines d'Autun, les autres de l'oppidum gaulois du mont Beuvray (Saône-et-Loire), où M. Bulliot fait depuis plusieurs années des fouilles qui ont produit d'intéressants résultats pour la Science archéologique.

La substance se présente sous forme de petits fragments ronds de la grosseur d'une bille d'écolier, à texture cellulaire, rudes au toucher et s'écrasant facilement sous le pilon du mortier. Sa poussière est d'un beau bleu turquoise, mais la teinte perd beaucoup de son intensité par le broyage. A la loupe, on distingue, semés ça et là, de petits grains blancs de silice non-combinée. Au chalumeau, la matière donne une fritte brunâtre et produit les réactions du cuivre. Les acides même concentrés l'attaquent peu ou point.

L'analyse quantitative d'un fragment m'a donné les nombres suivants :

Silice	70.25
Oxyde de cuivre	16.44
Fer et alumine	2.36
Chaux	8.35
Soude	2.83
	100.23 (1)

sans trace de cobalt.

En faisant un mélange intime de

Sable blanc	70 parties.
Oxyde noir de cuivre	15 —
Craie	25 —
Carbonate de soude sec	6 —

(1) Le bleu de Darcet est plus riche en chaux et moins chargé de silice.

j'ai obtenu, au bout d'un temps suffisant d'exposition au feu, une fritte bleue tout à fait analogue à l'azur des anciens; mais la conduite du feu demande certaines précautions souvent difficiles à observer dans les conditions ordinaires des laboratoires. Il faut en effet chauffer lentement et progressivement jusqu'à une température d'environ 1000 degrés qu'on ne doit pas dépasser, mais maintenir pendant quelque temps. La coloration se développe d'abord à la surface des boules et pénètre ensuite peu à peu jusqu'au centre, mais avec une extrême lenteur.

Si l'on dépasse la température indiquée plus haut, la matière prend immédiatement une teinte vert sale, puis brune, et enfin fond en donnant un verre noir à poussière verte.

Le bleu antique prend quelquefois naissance accidentellement sur la sole de certains fours à travailler le cuivre, comme l'outremer dans les fours à soude.

Je l'ai obtenu assez facilement, en faisant passer dans les moufles à cuire la porcelaine au demi-grand feu un mélange comme celui indiqué plus haut.

Ces expériences synthétiques ont été exécutées à la manufacture nationale de Sèvres avec le bienveillant concours de M. Salvétat.

— Recherches expérimentales sur l'influence que les changements dans la pression barométrique exercent sur les phénomènes de la vie. Treizième note de M. Bert. — M. Claude Bernard analyse brièvement de récentes recherches de M. Paul Bert. Ce matin même, M. Bert a voulu juger sur lui-même de l'action de la décompression de l'air. On sait que ce physiologiste a démontré que les variations de pression agissaient sur l'économie uniquement parce qu'elles faisaient varier la quantité d'oxygène dissous dans le sang. L'oxygène se dissout en raison même de la pression. M. Bert s'est enfermé dans une chambre en fer close, de laquelle une pompe extrayait peu à peu l'air; l'expérimentateur se trouvait ainsi dans les conditions où se place un touriste qui s'élève sur une montagne ou un aéronaute qui monte dans l'atmosphère.

M. Bert a pu, en s'y reprenant à deux fois, résister à une raréfaction telle que le mercure était descendu dans le baromètre à 25 centimètres, ce qui correspond à la densité de l'air à 8,830 mètres. Glaisher et Coxwell avaient très-difficilement supporté dans une de leurs ascensions la même hauteur.

Ajoutons que M. Bert n'a pu résister à la raréfaction qu'en utilisant le moyen qu'il avait indiqué d'après la théorie: il a respiré un mélange artificiel d'oxygène et d'azote dans la proportion de 40 pour 100 contre 60 pour 100 renfermé dans de petits ballonnets; autrement, la tête se prenait, le savant professeur était plongé dans un état d'anéantissement complet, qui disparaissait aussitôt qu'il aspirait un peu d'oxygène. Le pouls revenait immédiatement à son état normal.

Dans la prochaine séance M. Janssen communiquera le mémoire de MM. Crocé Spinelli et Sivel, sur leur ascension à grande hauteur; ces aéronautes, pour résister à la raréfaction de l'air, ont dû employer la méthode de M. Bert; ils ont observé les mêmes effets que le professeur de la Sorbonne.

Nous sommes maintenant, grâce à ces nouvelles découvertes de la physiologie, en état d'explorer des régions atmosphériques qu'il serait impossible de franchir, si l'on ne soutenait l'économie par des inspirations d'un air artificiel d'autant plus riche en oxygène, que les régions traversées s'éloignent plus du niveau de la mer. On tirera grand parti de ces faits dans l'exploration des cimes élevées des montagnes et dans les ascensions scientifiques.

— M. Chasles présente le journal du prince Boncompagni et le général Morin la *Revue d'artillerie*. — Les petites présentations entretiennent l'amitié!

Séance du 6 avril. — M. le Secrétaire perpétuel fait part à l'Académie de la perte qu'elle vient de faire dans la personne de M. P.-A. Hansen, correspondant de la section d'astronomie, décédé le 28 mars 1874, à Gotha.

M. Bertrand rappelle les services rendus à la science par l'éminent astronome de Gotha :

« L'Académie perd en M. Hansen l'un de ses plus anciens correspondants; savant laborieux et modeste, il a consacré sa vie entière à la science et mérité un rang élevé parmi les astronomes géomètres de notre siècle.

Successeur de Encke au petit observatoire de Seeberg, près Gotha, et content d'y trouver les ressources nécessaires à ses recherches, il n'a jamais désiré ni accepté de position plus digne, en apparence, de ses talents et de sa renommée. C'est à Seeberg qu'il a commencé sa carrière scientifique, c'est là qu'il la termine, après y avoir composé, pendant près d'un demi-siècle, les beaux et solides travaux qui lui ont fait un nom illustre. »

— Sur les polygones inscrits ou circonscrits à des courbes; par M. CHASLES.

— Cyclodes solaires; fin de la réponse au docteur Reye, et observations au sujet d'un article de la *Bibliothèque universelle de Genève* et d'une réclamation de M. N. Lockyer; par M. FAYE.

— Secousses de tremblements de terre éprouvées en Algérie le 28 mars 1874. Lettre de M. Sainte-Claire Deville au secrétaire perpétuel. — « Je vous adresse ci-joint une courte Note relative au tremblement de terre qui a été éprouvé sur une grande partie de l'Algérie le samedi 28 mars dernier. Cette Note a été rédigée par le capitaine de génie Brocard, que le gouverneur général a bien voulu attacher à notre service météorologique algérien, sous la direction du commandant supérieur du génie, à Alger.

J'étais moi-même, au moment de la double secousse, chez M. Paul Marès, à Khodja-Béry, propriété située vers le pied intérieur du Sahel, et regardant la plaine de la Mitidja et la chaîne de l'Atlas. La première secousse (onze heures douze minutes) m'a paru beaucoup plus violente que la seconde. Celle-ci n'a été qu'une oscillation horizontale assez faible, mais elle a duré trois ou quatre secondes. Le mouvement imprimé aux liquides indiquait sensiblement une direction nord-sud. »

Suit la Note détaillée du capitaine Brocard.

M. C. Deville ajoute encore à cette Note les copies de deux télégrammes qui lui sont communiquées par le commandant d'Ablancourt, directeur du port d'Alger, au sujet de la secousse très-intense qui a eu lieu à Cherchell.

Première dépêche, onze heures cinquante-huit minutes du matin.

Deux violentes secousses de tremblement de terre viennent de se produire ici; les murs de la Direction lézardés en plusieurs endroits; les plafonds ouverts. Nous restons dehors. Craignons de nouvelles secousses. Pas de malheurs en ville.

Deuxième dépêche, trois heures quinze minutes du soir.

Je suis obligé d'évacuer mon logement, les murs et cloisons sont en trop mauvais état : je crains qu'une nouvelle secousse ne jette tout bas. La troupe est campée au dehors. Le magasin n'a pas souffert. Le logement des marins n'a presque rien.

— M. JANSSEN communique une Note de M. E. TISSERAND concernant les observations des éclipses des satellites de Jupiter, faites à l'observatoire de Toulouse durant les derniers mois.

— Recherches expérimentales sur l'acide sulfurique bihydraté; par MM. Is. PIERRE et ED. PUCHOT.

— M. CARPENTIER, qui assiste à la séance, présente à l'Académie, au nom des lords commissaires de l'amirauté anglaise, le rapport du capitaine Nares, du *Chablenger*, sur la stratification thermale des eaux de l'océan Atlantique.

— Action du fluide électrique sur les gaz. Troisième note de M. NEYRENEUF.

— Sur un nouveau procédé pour l'étude et le dosage de l'alcool des vins; par M. DUCLAUX. Lorsqu'à un certain volume d'eau on ajoute des quantités d'alcool de plus en plus considérables, on diminue à la fois la densité et la tension superficielle des mélanges obtenus, et, par suite, on voit augmenter le nombre des gouttes qu'ils fournissent quand on les fait écouler lentement par un orifice déterminé. Si l'on donne à cet orifice des dimensions constantes, le nombre de gouttes correspondant à chaque mélange alcoolique est constant aussi, et les variations qu'il subit, d'un mélange à un autre, sont assez grandes pour qu'on puisse fonder sur cette remarque un procédé alcoométrique très-sensible dans les limites où l'alcoomètre ordinaire est paresseux et incertain dans ses indications.

M. DE PARVILLE, dans son compte-rendu, dit que, dès 1868, cette idée lui était venue, et qu'il en a fait le sujet d'une publication écrite.

Mais continuons la Note de M. Duclaux :

« L'instrument que je propose est un *compte-gouttes-pipette* très-simple, du volume de 5 centimètres cubes. On le remplit de l'alcool à étudier, et on laisse couler, en comptant le nombre de gouttes. On conclut le titre alcoolique, au moyen de tables que j'ai dressées pour diverses températures. Mais là ne se borne pas l'utilité de ce petit appareil.

Je m'en sers d'abord pour trouver, avec une approximation très-grande et sans distillation préalable, le titre alcoolique des vins. Dans ces liquides, la densité varie, comme on sait, très-peu, et est toujours très-voisine de celle de l'eau. D'un autre côté, je montre que leur tension superficielle dépend uniquement de l'alcool qu'ils renferment. Il suffit donc de les faire écouler au travers du compte-goutte, pour savoir ce qu'ils ont d'alcool, et je donne encore pour cela des tables de correspondance pour diverses températures.

Enfin, si l'on ajoute, à un alcool ou à de l'eau, de faibles traces d'une substance à équivalent organique élevé, et par conséquent à tension superficielle faible, tels que l'éther acétique, l'alcool butylique, amylique, etc., le nombre de gouttes de cet alcool ou de l'eau s'élève très-sensiblement. On peut, par exemple, produire un effet mesurable avec $^1/_{4000}$ d'éther acétique. Le compte-gouttes peut donc permettre d'étudier et de suivre des réactions se produisant entre des quantités presque infinitésimales de matière, ou bien de déceler les proportions de certaines substances qu'aucun autre procédé n'indiquerait, et d'en mesurer approximativement les proportions.

Je m'en suis servi, pour l'examen des alcools que l'on retire des vins par distillation, et je puis, à son aide et en opérant sur quelques centimètres cubes de liquide, voir s'ils renferment plus ou moins de matières autres que l'alcool. J'ai pu isoler ces matières et constater qu'elles sont très-probablement des alcools de degrés supérieurs.

Ne pouvant, à cause du manque de matériaux, en faire l'étude approfondie, j'ai essayé de voir d'où elles provenaient ; j'ai constaté qu'il ne s'en produisait pas lorsque la fermentation était normale et régulière, mais qu'il s'en formait sous l'influence des ferments des maladies du vin, et j'ai rapporté à l'action de ces deux ferments celles que j'ai trouvées en assez grande quantité dans le chapeau de la vendange. C'est là, à peu près, la seule voie par laquelle elles s'introduisent dans les vins sains et bien conservés, où elles n'existent jamais qu'en proportions tout à fait infinitésimales ; mais, dans les vins malades, elles peuvent devenir sensibles au goût. »

Il nous semble que le prix de 50,000 francs proposé par M. Say à la Chambre touche un peu au sujet étudié par M. Duclaux, et qu'il serait un acheminement à la solution du problème proposé par l'ancien ministre des finances de M. Thiers.

— Sur un nouveau couple préparé spécialement pour l'application des courants continus à la thérapeutique; par M. J. Morin.

— Sur un système de signaux d'alarme continus pour prévenir la rencontre des chemins de fer ou des navires en mer par les temps brumeux ; par M. de Mat.

— Considérations géologiques sur l'origine probable du terrain de transport dit *diluvien* ; par M. E. Robert.

— Sur l'emploi des alcalis du goudron de houille à la destruction du phylloxera ; par A. Rommier. — Dans la précédente séance, à propos de l'application du goudron de houille à la destruction du phylloxera, M. P. Thenard a bien voulu réclamer en notre faveur l'idée de substituer les alcalis du goudron de houille au sulfure de carbone dont l'application lui appartient.

Qu'il nous soit permis de dire quelques mots sur les propriétés de ces corps : ils sont très-vénéneux ; leur odeur est infecte et si persistante qu'un terrain qui en est imprégné la conserve longtemps : conditions qui nous permettent d'espérer qu'ils réussiront à prévenir l'apparition de l'insecte, si le terrain n'en est pas préalablement infesté, et à le détruire s'il préexiste déjà.

Ces alcalis sont fort abondants dans les goudrons et entièrement dédaignés de l'industrie.

— Construction directe du centre de courbure en un point de la section faite dans une surface par un plan quelconque : par M. A. Mannheim.

— Sur la diffusion entre l'air humide et l'air sec à travers une paroi de terre poreuse; par M. L. Dufour.

— Mesure de la force électro-motrice des piles en unités absolues; par M. A. Crova.

— Densité de l'hydrogène combiné aux métaux; par MM. Troost et Hautefeuille. — Ces chimistes ont reconnu que la densité de l'hydrogène condensé à l'état solide serait, pour le platine, par égard à l'eau, de 0.62, et pour le sodium de 0.63.

« L'accord entre ces déterminations, obtenues en partant des alliages que forme l'hydrogène avec des métaux aussi différents que le palladium et le sodium par leur poids spécifique (12 et 0.97) et par leur équivalent (106.5 et 23), nous a paru devoir être signalé comme donnant une première approximation, au moins probable, de la densité et du volume atomique de l'hydrogène en combinaison avec les métaux. »

— Expériences concernant les combustions au sein de l'organisme animal; par M. P. Schutzenberger. — La *Gazette des Hôpitaux* est contraire aux explications de l'auteur. Voici sa Note que nous reproduisons textuellement :

M. Schutzenberger adresse une Note intitulée : *Expériences concernant les combustions au sein de l'organisme animal.* Dans ces expériences l'auteur se propose de montrer la désoxygénation du sang par les matières organiques vivantes. A cet effet, il fait circuler du sang dans des cavités circonscrites par des feuilles minces de baudruche, et qu'il plonge dans un milieu composé de sérum et de levûre fraîche. Le résultat de cette expérience est la transformation du sang rouge en sang noir, et cette transformation est incontestablement due à l'absorption de l'oxygène, à travers les parois de la baudruche, par certains éléments de la levûre. Cette expérience, curieuse si l'on veut, ne répond nullement, ni dans ses conditions ni dans ses résultats, au titre de la note. Un milieu composé de *cryptococcus*, individualités vivantes, n'est pas du tout comparable aux milieux de l'organisme, éléments histologiques, dans lesquels se produit la transformation du sang rouge en sang noir. On connaissait d'ailleurs l'action désoxygénante des éléments histologiques sur le sang et la transformation de ce dernier en sang noir sous cette influence. Nous ne voyons dans ces expériences qu'une confirmation nouvelle de la théorie de M. Pasteur touchant les propriétés désoxygénantes de la levûre de bière et des mucédinées, et non des faits concernant les *combustions au sein de l'organisme animal.*

— Sur les dérivés bromés de l'acide pyruvique; par M. E. Grimaux.

— Modifications apportées à la préparation du fer réduit par l'hydrogène, dans le but de l'obtenir complétement pur; par M. Crolas. — L'auteur ne cite pas dans sa note les expériences bien vieilles déjà de M. de Lucas et nous ne voyons pas qu'il ait même pensé à tout ce que le chimiste napolitain avait rêvé pour décourager les fabricants de fer réduit. — La place nous manque pour reproduire et la note de l'auteur et celle de M. Lucas à laquelle il faudrait la comparer.

— Note sur le dosage de la chaux dans les eaux météoriques; par M. H. Marié-Davy. — Le laboratoire de Montsouris a la prétention d'avoir des chimistes et de donner des procédés nouveaux d'analyse; de là cette note où le permanganate de potasse devient concurremment avec l'oxalate d'ammoniaque un réactif pour doser la chaux à l'aide du procédé dit volumétrique. — Cette note gagnerait à passer par le laboratoire de M. Schutzenberger et à être rédigée plus clairement.

— Injection d'ammoniaque dans les veines, pour combattre les accidents produits par la morsure de la vipère; par M. Oré. — M. Bouillaud présente au nom de M. Oré, de Bordeaux, une note intitulée : *Injection d'ammoniaque dans les veines, pour combattre les accidents produits par la morsure de la vipère.* Il s'agit d'un jeune homme de dix-sept ans qui avait été mordu au pouce par une vipère. Le lendemain de l'accident un gonflement considérable avait envahi le bras et une partie du tronc; l'agitation était extrême; le pouls était petit, fréquent, la respiration très-gênée. Des scarifications profondes, suivies de badigeonnages avec de l'ammoniaque, n'ayant été suivies d'aucun résultat, M. Oré se décida à injecter dans une des veines du bras un mélange de 10 gouttes d'ammoniaque dans 7 grammes d'eau distillée.

A la suite de cette injection, le malade éprouva une soif ardente; puis, le pouls devint peu à peu régulier (80 pulsations); le thermomètre mis dans l'oreille s'arrêtait à 37°.2; le malade

était mieux et put dormir. Le lendemain l'œdème commençait à diminuer, le pouls était tout à fait normal, et trois jours après son entrée à l'hôpital le malade pouvait se lever. Aujourd'hui 5 avril la guérison est complète, sans que la veine piquée ait offert le plus léger symptôme d'inflammation.

M. Oré ne s'exagère par l'importance de cette cure, car, dit-il, la morsure de la vipère n'est pas toujours mortelle; mais le fait prouve qu'on peut atténuer singulièrement, par l'injection ammoniacale, les troubles généraux qui accompagnent la morsure des serpents; il prouve également l'innocuité de l'opération des injections intraveineuses.

M. Thénard. — Au sujet de cette communication, j'ajouterai qu'il est peu de pays en France aussi peuplés en vipères que la Bourgogne. On donne de 25 à 30 centimes par vipère tuée, et le crédit de 10,000 francs affecté à la destruction de ces serpents ne suffit jamais; c'est assez dire s'ils sont nombreux. Eh bien! quand une personne est mordue par une vipère, on a l'habitude, de temps immémorial, de lui administrer immédiatement trois quarts de litre d'eau-de-vie renfermant un demi-verre d'ammoniaque. Le mordu s'en tire toujours, dit-on, grâce à cette médicamentation énergique. Cette pratique est bonne à rapprocher du traitement essayé à Bordeaux par M. Oré.

M. Cosson. — Pendant mon séjour à Bruxelles un gardien du jardin fut mordu par une vipère. Des symptômes graves apparurent. Le surlendemain du jour où il avait été piqué, on lui fit avaler de fortes doses d'eau-de-vie, on le maintint dans un état complet d'ébriété pendant deux jours. Après ce temps les troubles circulatoires avaient absolument disparu et l'homme guérit. Ce cas est remarquable parce que le traitement ne fut appliqué que plus de trente-six heures après la morsure.

M. Larrey. — Je désirerais simplement ajouter un mot pour prémunir le public contre l'idée qu'il existe certainement un antidote du venin. Dans la pratique usitée en Bourgogne, on a soin de mêler à l'alcool l'ammoniaque, parce que l'ammoniaque, comme on sait, est le meilleur remède à employer pour combattre l'ivresse, mais l'alcool agit-il réellement contre le venin, l'ammoniaque a-t-elle de l'action? En Afrique, nos médecins militaires ont eu à soigner des soldats mordus par le *cobra* et d'autres espèces; on a essayé de ces traitements, on a essayé des suées; le plus souvent on a réussi, souvent aussi on a échoué. Souvent encore, les soldats mordus n'ont rien fait pour conjurer le mal et le mal s'en est allé tout seul.

Il semble donc que tantôt le venin agisse avec intensité, que tantôt il s'épuise sans résultat dangereux pour l'organisme. Il paraît prudent en tous cas de faire des réserves avant d'admettre l'efficacité, comme antidote du venin, des nombreux remèdes usités un peu partout.

— De l'irritabilité fonctionnelle dans les étamines de Berberis. Note de M. E. Heckel, présentée par M. Daubrée.

— Ascension scientifique à grande hauteur, exécutée le 22 mars 1874. Note de MM. J. Crocé-Spinelli et Sivel, présentée par M. Janssen.

Première partie. — Certains des résultats importants qu'on retirerait, aux points de vue météorologique, physiologique et même astronomique, des ascensions aérostatiques à grande hauteur, nous prîmes la résolution de suivre les traces de Gay-Lussac, de MM. Barral et Bixio et surtout celles de M. Glaisher. Le ministère de l'instruction publique voulut bien entrer dans une partie des frais de l'ascension, la Société française de navigation aérienne nous patronna et plusieurs de ses membres, parmi lesquels nous citerons MM. Janssen, Hervé Mangon et Bert, et aussi MM. Hureau de Villeneuve, Pénaud et Jobert nous donnèrent des conseils, nous chargèrent de points à étudier et nous prêtèrent un grand nombre d'instruments.

Notre voyage aérien s'effectua le 22 mars 1874 à bord de l'*Étoile polaire*, aérostat de 2,800 mètres cubes appartenant à M. Sivel et emportant une nacelle capitonnée intérieurement sur les conseils de M. Janssen, pour diminuer l'intensité du choc à terre dans la descente et la sensation du froid. De plus, pour rendre l'arrêt moins brusque dans le traînage, le câble de l'ancre était muni de *cônes*, sortes de coulants à frottement progressif, imaginés par M. Sivel et qui ont donné d'excellents résultats.

Partis de l'usine à gaz de la Villette à $11^h.33^m$ du matin, nous atteignîmes notre point culminant à $1^h.30^m$. La pression barométrique était alors de 300 millimètres de mercure correspondant à une altitude corrigée d'environ 7,300 mètres. La température qui, à terre, était

de + 13 degrés s'était alors abaissée à — 22 degrés. L'altitude était donnée par un excellent baromètre holostérique descendant jusqu'à 16 centimètres de mercure et par des baromètres témoins cachetés : ces deux instruments nous avaient été prêtés par M. Janssen. La descente s'effectua près de Bar-sur-Seine à $2^h.12^m$, après un trajet de 190 kilomètres dans deux couches aériennes de vitesse et de direction différentes.

Dans la première partie, nous ne nous attacherons qu'aux observations spectroscopiques et physiologiques, ainsi qu'aux expériences sur les pigeons voyageurs, nous réservant d'insister dans notre deuxième partie sur les faits météorologiques.

M. Janssen avait prêté à M. Crocé-Spinelli un petit spectroscope, en lui indiquant les points à observer. Il s'agissait surtout de savoir ce que devenaient dans les hautes régions les deux bandes obscures qui se trouvent à droite et à gauche de la double raie du sodium et qui sont celles de la vapeur d'eau. M. Janssen, qui leur attribue une origine terrestre, pensait que, si l'on s'élevait suffisamment haut dans l'atmosphère pour laisser au-dessous de soi presque toute la vapeur d'eau, les bandes devraient devenir tout à fait invisibles. Suivant le P. Secchi, au contraire, qui admet de la vapeur d'eau dans le soleil, les bandes devaient persister. Les observations faites semblent donner raison à M. Janssen. A 5,500 mètres environ la bande à droite de la raie du sodium ne se voyait plus, et celle de gauche disparaissait à son tour vers 7,000 mètres. Les raies E et surtout F étaient, par contre, très-visibles et plus accentuées qu'à la surface du sol. Le rouge s'était foncé, et dans cette couleur on apercevait difficilement les raies B et C.

Suivant la position de l'instrument par rapport au soleil, le spectre différait beaucoup : du côté opposé à l'astre on n'apercevait qu'un spectre incomplet et des raies peu marquées; au-dessus de 6,000 mètres on ne voyait plus même que la partie jaune, sans raies. D'autre part, la vision directe du soleil était impossible avec ce spectroscope; il fallait regarder sous un angle de 5 à 7 degrés.

Nous appuyant sur les théories de M. Bert, qui conseille l'inspiration d'oxygène pour résister aux effets de la raréfaction de l'air, qui produisit chez les rares explorateurs des hautes régions ces malaises, ces torpeurs qui allèrent même jusqu'à l'évanouissement chez M. Glaisher, nous avions emporté des ballonnets pleins de gaz oxygène.

Nous ressentîmes dans notre voyage des impressions analogues à celles que nous avions éprouvées dans les cloches à dépression de M. Bert, où nous étions entrés quelques jours avant l'ascension pour descendre jusqu'à la pression de 304 millimètres. Cependant, dans la nacelle, où nous arrivâmes à 300 millimètres, le malaise était bien plus vif que dans la cloche, ce qui doit être attribué au travail plus considérable effectué, au grand abaissement de la température et à la durée du séjour dans les couches élevées. Tandis que dans la nacelle nous avons subi un froid de 22 à 24 degrés, nous n'avions qu'une température constante de + 13 degrés pendant la dépression à terre; de plus, le séjour dans la cloche ne fut que d'une heure, ce qui est presque la durée des ascensions à grande hauteur au-dessus de 7,000 mètres, tandis que nous restâmes deux heures quarante minutes en l'air et une heure quarante-cinq minutes au-dessus de 5,000 mètres. Ajoutons que dans la cloche l'oxygène pur que nous inspirions nous produisit des étourdissements analogues à ceux de l'ivresse et qu'au contraire nous nous trouvâmes très-bien des deux mélanges, l'un à 40 pour 100 d'oxygène et 60 pour 100 d'azote et l'autre à 70 pour 100 d'oxygène et 30 pour 100 d'azote, que M. Bert nous avait fournis pour notre ascension.

Nous commençâmes à respirer le mélange à 40 pour 100 à partir de 4,600 mètres et jusqu'à 6,000 mètres; nous eûmes recours à celui à 70 pour 100 dans les grandes hauteurs, parce que le moins riche était insuffisant, surtout pour M. Crocé-Spinelli. Dans les régions les plus raréfiées nous dûmes tous deux laisser dans la bouche les tuyaux de caoutchouc qui correspondaient aux ballonnets. Nous respirions ainsi de temps en temps en ayant soin de serrer avec les dents l'ajutage élastique quand nous nous sentions mieux. Lorsque M. Sivel jetait du lest, ce qui l'empêchait de respirer du gaz, les sacs de 15 kilogrammes lui semblaient en peser 100.

Pour M. Crocé-Spinelli, tempérament lymphatico-nerveux, les effets étaient bien autrement marqués que pour M. Sivel, homme très-vigoureux, de tempérament sanguin. Lorsque le

premier ne respirait plus d'oxygène, il était obligé de s'asseoir sur un sac du lest et de faire ses observations, immobile dans cette position. Pendant l'absorption du gaz comburant, il se sentait renaître, et, après une dizaine d'inspirations, il pouvait se lever, causer gaiement, regarder le sol avec attention et faire les observations délicates. L'esprit était précis et la mémoire excellente. Pour voir dans le spectroscope il lui fallait inspirer ce gaz justement appelé *vital ;* les raies, d'abord confuses, devenaient alors très-nettes.

L'oxygène produisit encore chez M. Crocé Spinelli un effet dont l'explication est facile, après ce qui vient d'être dit. Pour réagir contre les effets combinés du froid et de la raréfaction, il essaya de manger. Le résultat ne fut d'abord pas favorable ; mais, ayant eu l'idée de respirer en même temps de l'oxygène, il sentit l'appétit revenir et la digestion s'opérer facilement. Quant au pouls, il marquait chez lui, entre les hauteurs de 6,500 et 6,400 mètres, 140 pulsations avant l'inspiration et 120 tout de suite après. Son pouls, à terre, est de 80 en moyenne.

Nous n'eûmes, ni l'un ni l'autre, ces saignements du nez, des lèvres et des oreilles dont s'était plaint Gay-Lussac, bien que la face fût devenue très-rouge et les muqueuses presque noires. Nous ressentîmes, par moments, comme dans la cloche, de la chaleur à la face et des picotements dans la tête. Le front, par instants, semblait serré comme dans un étau, et l'on avait la sensation d'une barre dure, de faible diamètre, que l'on appuierait très fortement un peu au-dessus des sourcils. Une inspiration d'oxygène faisait disparaître en grande partie les sensations douloureuses.

La descente s'opéra presque sans lest et sans oxygène : la provision, dont M. Crocé-Spinelli avait absorbé les deux tiers, était épuisée. Vers 4,000 mètres, alors que la température était remontée à — 7 degrés, M. Sivel fut pris d'un tremblement très-fort et d'un malaise extrême. Sa figure était contractée, et sa bouche était ouverte avec un certain rictus. Son compagnon, moins vigoureux cependant, ne ressentait alors qu'un froid très-sensible produit par le passage rapide dans l'air. Tandis qu'à — 22 degrés nous ne ressentions tous deux qu'une sensation de froid assez faible, parce que l'air était calme, nous grelottions dans la descente rapide. Il y avait d'ailleurs certainement une autre cause du malaise de M. Sivel : peut-être avait-il trop travaillé. Ce malaise disparut complétement à 2,500 mètres.

Nous avions des compagnons de nacelle ; nous possédions, en effet, des pigeons voyageurs qui nous avaient été prêtés par M. Van Roosbecke. Quatre pigeons, choisis parmi les meilleurs coureurs, se trouvaient dans une cage avec la plume préparée qui devait recevoir la dépêche. Ils semblaient fort mal à l'aise dans les hautes régions ; ils s'appuyaient sur le ventre et avaient leurs paupières baissées.

Le premier pigeon fut lancé à 5,000 mètres, une demi-heure après le départ. Il commença par battre des ailes, se soutint quelques instants en cherchant à remonter sur sa cage ; puis, voyant que ses efforts étaient vains, il descendit, les ailes étendues, en décrivant des courbes de 200 à 300 mètres de diamètre, et cela avec une effrayante vitesse de translation d'environ 40 à 50 mètres par seconde. C'est le seul qui soit revenu avec sa dépêche, et cela après avoir mis plus de trente heures pour arriver à destination. Le second, lancé après le départ, vers 5,200 mètres, se comporta de même. Il eut cependant la force de remonter en volant sur sa cage.

Les deux autres furent conservés pour la descente à terre. L'un se sauva pendant le court traînage de la nacelle à terre, et l'autre fut lancé à quatre heures du soir. Posé sur le bord de la nacelle, entouré d'un cercle de spectateurs nombreux, il hésita longtemps en se tournant de tous les côtés, puis enfin s'éleva en décrivant des courbes de 200 à 500 mètres, et finit par rejoindre la Seine qui coulait à 1 kilomètre, et dont il parut suivre le cours.

Deuxième partie. — Dans cette deuxième partie, nous allons présenter les faits météorologiques saillants que nous avons observés. — Partis de l'usine à gaz de la Villette à $11^{h}.33^{m}$, nous nous perdions, quatre minutes après, vers l'altitude de 1,490 à 1,500 mètres, dans une couche de nuages d'une épaisseur de 300 mètres environ, sur laquelle nous aperçûmes l'ombre du ballon sans auréole. Au-dessus de l'aérostat brillait alors un soleil un peu obscurci de temps en temps par de légers cirrhus formant une nappe assez continue, à reflets un peu nacrés ou soyeux et dont l'élévation devait être, d'après notre estimation, de

9,000 à 10,000 mètres. A l'altitude maximum de 7,300 mètres, ils paraissaient encore à 2,000 mètres au-dessus de nous. Ces cirrhus, à travers lesquels la lumière se tamisait comme à travers un globe dépoli, ne cachèrent que deux ou trois fois, presque complétement et pour très-peu de temps, le disque du soleil. Ils furent la cause de petits mouvements oscillatoires en hauteur de l'aérostat, pendant que nous suivions entre 4,800 et 5,000 mètres une ligne horizontale, pour faciliter nos observations. En effet, l'étoffe du ballon, très-absorbante de chaleur, à cause de sa couleur foncée, recevait tantôt les rayons d'un soleil brûlant qui nous rougissait la face, tantôt des rayons fort affaiblis. Ces oscillations très-nombreuses, qui ne sont pas indiquées sur le diagramme, forcèrent M. Sivel à jeter le lest par très-petites quantités à la fois. Il le jeta par sacs au moment où nous voulûmes monter plus haut. A l'altitude de 7,300 mètres, il ne restait plus, de la provision de 380 kilogrammes que nous avions emportés, que 30 à 40 kilogrammes, qui furent épuisés vers 4,000 mètres et qui ne produisirent qu'un très-faible ralentissement dans la vitesse de descente. Le ballon, au tiers gonflé, ne se soutenait guère que par le parachute qu'il formait; et, ce qui le prouve, c'est que les 80 kilogrammes de délestement de l'ancre et du guide-rope ne semblèrent pas ralentir la chute, et que le gaz ne put pas même, deux minutes après, soutenir l'enveloppe et le filet. Il est donc certain que, dans les ascensions à grande hauteur, le lieu de la descente ne peut être choisi, à moins d'avoir un matériel spécial, étudié et construit avec de très-grands soins, en employant des matériaux de choix.

La couche inférieure de nuages ne resta compacte que jusqu'à midi, puis elle se troua de plus en plus et finit par se résoudre en petits amas floconneux par les intervalles desquels on apercevait très-distinctement le sol. L'air était d'une limpidité parfaite, sans vapeurs diaphanes ni corpuscules capables d'arrêter le rayon visuel; ce qui explique que, contrairement aux affirmations ordinaires, on voyait aussi nettement les routes, comme tracées à la craie; les grands et moyens cours d'eau semblables à des rigoles de mercure étincelant au soleil; les bois, taches noirâtres aux contours bizarres; les villes, maculatures jaunâtres coupées de lignes à peine visibles qui étaient les rues, et même les différences de couleur des cultures.

Mais il faut signaler en outre la présence de très-légers amas de cristaux de glace très-espacés rencontrés une première fois en montant vers 5,000 mètres, et une seconde fois en descendant à la même altitude. Nous aperçûmes, en effet, chaque fois, pendant trois à quatre minutes et au-dessous du ballon, des cristaux aiguillés distants les uns des autres de 20 à 40 centimètres, qui étincelaient vivement au soleil à tel point que, malgré leur petitesse, ils semblaient très-visibles à 100 mètres. Nous n'en vîmes ni au-dessus, ni autour de nous. Peut-être la réflexion des rayons solaires sur les facettes se produisait-elle de telle façon qu'ils ne pouvaient être vus qu'en dessous de nous. Il est certain que nous devions les traverser à la descente. Nous ne pûmes, en tous cas, recueillir ces cristaux dans les boîtes à glace qui nous avaient été fournies par M. Hureau de Villeneuve. Ajoutons que ces légers amas ne semblaient pas diminuer la netteté des lignes du sol.

M. Sivel, qui s'était chargé des observations thermométriques et hygrométriques, constata que la température de + 13 degrés au départ décroissait rapidement jusque dans le nuage, où elle était zéro, pour remonter à + 2 degrés au-dessus de la couche de vapeur, soit par suite de l'effet des rayons réfléchis du soleil, soit parce qu'on entrait très-visiblement dans une autre couche accusée par un vent apparent. Puis la température décrut progressivement et atteignit — 22 degrés à 7,000 mètrs, ce qui donne — 24 degrés pour l'altitude maximum de 7,300 mètres, où la température ne put être observée.

L'état hygrométrique fut donné par un hygromètre à cheveu. L'hygromètre à point de rosée, simplifié heureusement par M. Janssen et qui aurait donné des indications plus précises, dut être abandonné cependant pour ne pas nuire aux autres observations, parce que dans un air froid et très-sec il aurait fallu atteindre des baisses de température dans l'éther très-considérables. A terre, l'hygromètre à cheveu marquait 62 degrés, chiffre correspondant à + 13 degrés et zéro donnés successivement par l'hygromètre à point de rosée; dans la traversée des nuages 69 degrés, puis ensuite, à part un nouveau ressaut dans les amas de cris-

taux, la sécheresse augmenta progressivement à tel point que l'instrument ne marquait plus que 54 degrés à 7,300 mètres.

Les observations électrométriques semblèrent prouver qu'il n'existait pas d'électricité dans l'atmosphère ; mais, l'instrument ayant été construit à la hâte, il est bon de ne considérer ces indications *exactes* que sous toutes réserves.

Bien que nous n'ayons pas eu le temps de prendre le point à l'aide de l'appareil de M. Pénaud, nous pûmes cependant nous rendre un compte exact de la vitesse et de la direction des courants qui nous emportaient, soit par la reconnaissance sur le sol de quelques points remarquables, soit par la direction au départ et par celle du traînage, et surtout par les renseignements trouvés sur les lettres de demandes jetées de la nacelle et qui nous ont été renvoyées. Deux courants de vitesse et de direction différentes parcouraient la région de 7,300 mètres que nous avons visitée. La première, de 1,800 mètres, était limitée par le dessus du nuage, à peu de distance duquel la nacelle fut tout à coup agitée par un vent apparent. Elle avait, en moyenne, 9 à 12 mètres de vitesse à la seconde, et une direction à terre, variant entre ouest et ouest-sud-ouest, et dans les nuages franchement ouest. La couche supérieure, beaucoup plus épaisse, où nous ne constatâmes jamais de vents apparents, avait une direction entre le nord-ouest et le nord-nord ouest. Elle était très-rapide et atteignait 21 à 22 mètres à la seconde. Les cirrhus du haut étaient certainement l'indice d'un troisième vent.

Un fait à noter, c'est que le 23 mars, le lendemain de l'ascension, le vent à terre était nord-nord-ouest ; le 24, nord ; et le 25, nord-nord-est. Il semblerait donc que le vent qui soufflait dans les hautes couches avait dominé celui du bas. La vitesse moyenne du vent augmentait d'ailleurs chaque jour, et, à ces différentes dates, il donnait, aux anémomètres de l'Observatoire de Montsouris, $5^{km}.9$, $6^{km}.1$, $7^{km}.4$ et $19^{km}.4$ en moyenne par heure.

Notre descente s'effectua à terre à $2^h.12$, sur un plateau dominant Bar-sur-Seine et situé à 1 kilomètre $^1/_2$ de cette ville. Grâce aux frotteurs de M. Sivel, l'arrêt fut très-doux, et le traînage seulement de 150 mètres, malgré un vent assez violent qui déchira le ballon en plusieurs morceaux.

— Sur l'usage de l'oxygène en ballon ; par M. W. DE FONVIELLE. — L'auteur, tout en applaudissant à la belle ascension de ses confrères en aérostation, croit devoir faire les observations suivantes :

D'abord, pour ce qui est de l'emploi de l'oxygène comme précaution lorsqu'on est arrivé à une grande hauteur, M. Fonvielle cite un passage de son livre publié en 1869 chez M. Gauthier-Villars, *la Science en ballon*, où il a écrit ceci, page 55 :« Les voyageurs aériens doivent avoir, de plus, des outres pleines de gaz oxygène disposées de manière qu'ils puissent le respirer, afin de compenser la rareté du gaz par sa richesse en principes oxydants. Ce gaz doit être dilaté pour ne point porter le trouble dans les organes respiratoires des expérimentateurs. » Puis M. Fonvielle ajoute :

Si je n'ai pas conseillé l'usage de ce cordial gazeux, à partir de 5,000 mètres, c'est parce que l'exemple de M. Glaisher m'avait paru prouver que l'on peut explorer l'atmosphère bien au delà de ce niveau sans y avoir recours. En effet, le savant physicien a pénétré à plusieurs reprises dans ces zones mystérieuses, le 18 août 1862, le 5 septembre 1862, le 31 mars 1863, le 18 avril 1863, et il ne s'est évanoui qu'une seule fois à partir du niveau de 8,800 mètres. Son compagnon, M. Coxwell, a même pu, au delà de 10,060 mètres, exécuter une manœuvre difficile qui a été représentée dans les vignettes des *Voyages aériens*.

Malgré le beau succès obtenu par MM. Crocé-Spinelli et Sivel, dans leur ascension du 22 mars, il ne faut pas oublier que des faits analogues à ceux qu'ils ont constatés ont été recueillis dans la zone qu'ils ont parcourue, et cela sans le secours d'air oxygéné ou d'oxygène.

Suit une citation d'un des voyages aériens de M. Glaisher.

— M. FÉLIX LEBLANC, au sujet des expériences de M. Bert, communiquées dans la dernière séance, adresse une page de ses souvenirs sur les effets physiologiques qu'il avait constatés sur lui-même dans ses études sur la composition de l'air dans quelques mines, lorsque la proportion d'oxygène se trouvait notablement abaissée.

J'ai perdu connaissance dans une entaille ascendante, au-dessus d'une galerie de mine, à Huelgoat (Finistère), après avoir recueilli l'air destiné à l'analyse.

L'air était, sur ce point, exempt d'acide carbonique; il était resté stagnant dans l'entaille où la vitriolisation de la roche chargée de pyrite était très-active. L'analyse de cet air a indiqué de 9 à 10 d'oxygène contre 90 d'azote.

Or, la tension de l'oxygène dans cet air correspondait à celle de l'oxygène de l'air normal à une hauteur verticale répondant à une pression barométrique de $0^m,34$ de mercure. A ce degré de raréfaction artificielle de l'air, M. Bert éprouvait des effets physiologiques qui rendaient indispensable l'aspiration d'un air à oxygène plus condensé pour échapper à l'imminence de l'asphyxie.

Les expériences que M. Bert a communiquées prouvent, en effet, que les effets physiologiques fâcheux constatés dans un air raréfié sont bien moins dus à la diminution de la pression extérieure qu'à l'affaiblissement de tension de l'oxygène dans le gaz inspiré.

M. Bert a bien voulu me faire remarquer que ses expériences, au sujet desquelles je ne revendique rien assurément, s'accordaient avec les effets physiologiques que j'avais observés sur moi-même.

LES PRODUITS CHIMIQUES A L'EXPOSITION DE VIENNE.

Par M. E. Kopp.

(Traduit de l'allemand par M. Noelting, préparateur de chimie à l'École polytechnique fédérale de Zurich.)

Section I. — *Les produits chimiques par excellence trouvant un grand emploi dans les industries les plus diverses* (suite). (1)

EXPOSITIONS SPÉCIALES DES DIFFÉRENTS PAYS.

1° Angleterre.

Quoique étant le foyer principal de la grande industrie chimique, l'Angleterre n'était représentée à l'Exposition que d'une façon assez médiocre. Quelques grandes fabriques s'étaient contentées d'exposer, dans des vases peu nombreux, leurs produits les plus usuels, comme, par exemple, la Newcastle Chemical Works Comp., autrefois Allhusen et Comp., établissement fondé en 1834 et passé, en 1872, dans les mains d'une Société anonyme. C'est probablement la plus grande usine de produits chimiques du monde. Elle possède 220 fours à pyrite, dans lesquels sont grillés, tous les ans, 23,000 tonnes de pyrites, et 30 chambres de plomb ayant chacune 60 mètres de longueur, 7 de hauteur, 7 de largeur et une contenance de 2,940 mètres cubes.

7,500 tonnes de sel marin sont travaillées par semaine et fournissent 6,000 tonnes de sel de soude sec et 20 tonnes de soude caustique fondue. Le manganèse est régénéré d'après le procédé de Weldon. 2,600 ouvriers; machines à vapeur d'une force de 2,400 chevaux; production totale, 52,400 tonnes d'une valeur de 12 millions $^1/_2$ de francs.

John Hutchinson et Comp., à Widnes (Lancashire). — Établissement très-important. Valeur de la production, 4,750,000 francs; 813 ouvriers, 275 chevaux-vapeur. C'est cet établissement qui possède probablement les cuvettes en fonte les plus grandes pour décomposer le sel marin et les tours à coke les mieux montés pour la condensation de l'acide chlorhydrique.

On y a déjà introduit le procédé de régénération du soufre de Mond, les fours à soude rotatoires ainsi que le procédé Deacon.

Runcorn Soap and alcali Comp. (autrefois Usine Gossage) est surtout une immense

(1) Voir *Moniteur scientifique*, livraisons de mars et d'avril 1874.

fabrique de savon qui prépare elle-même tous ses produits chimiques. Elle avait exposé, entre autres, de la colophane tout à fait transparente et presque incolore, obtenue par distillation au moyen de vapeur surchauffée.

Spence, Berger et Comp. — Une des plus grandes fabriques d'alun. Elle avait exposé, comme nouvelle, une méthode pour utiliser les phosphates d'alumine naturels provenant des Indes occidentales. Le minerai est traité par de l'acide sulfurique, puis on ajoute une certaine quantité d'ammoniaque. L'alun cristallise et il reste en solution du phosphate acide d'ammoniaque qu'on neutralise ensuite complétement par l'ammoniaque.

La British Seaweed Comp. avait exposé tous les produits chimiques tirés des algues marines, tels que l'iode, le brome, les sels de soude et de potasse, la soude caustique et le charbon végétal traité d'après le procédé de Stanford.

Les plantes marines sont carbonisées par de la vapeur d'eau surchauffée. On obtient ainsi, comme produits volatils, de l'acide acétique, de l'ammoniaque et du goudron. Puis on extrait du charbon par l'eau les sels, et on les traite par les procédés connus. Depuis 1872, on se sert de ce charbon pour désinfecter les latrines. Est-il saturé, on le distille; il abandonne alors son ammoniaque et peut de nouveau être mis en usage. A la fin, par suite de l'accumulation des sels inorganiques, il ne peut plus servir comme charbon, mais constitue, en vertu de sa richesse en acide phosphorique, un engrais excellent.

Cet établissement, fondé en 1863, occupe 2,000 ouvriers, possède des machines à vapeur de 100 chevaux de force et la valeur de sa production dépasse 2,500,000 francs.

Johnson, Matthey et Comp. avaient exposé, en outre de leurs alambics en platine pour la condensation de l'acide sulfurique, les ustensiles chimiques de platine les plus variés; entre autres, un bassin pour les essais d'alliages d'or. On y traite les divers échantillons, pesés dans de petites nacelles en platine, tous ensemble dans un bain d'acide azotique qui dissout l'argent en laissant l'or intact.

De plus, leur exposition contenait, en fait de choses remarquables, un grand bloc de palla-

TABLEAU

De l'industrie chimique dans l'empire alle

NOMS DES PRODUITS	PRODUCTION TOTALE (en quintaux de			
	1867	1868	1869	1870
Acide sulfurique	1,156,505	1,193,927	1,457,101	1,415,434
Sulfate de soude	715,349	690,949	736,017	739,549
Carbonate de soude calciné	524,988	522,121	532,878	548,148
Carbonate de soude cristallisé	120,545	113,796	121,372	126,332
Soude caustique fondue	17,800	21,083	26,640	29,458
Chlorure de chaux	89,801	91,604	96,930	91,547
Carbonate de potasse	29,422	42,780	39,219	43,125
Nitrate de potasse	60,486	55,945	73,224	57,047
Acide nitrique	33,345	36,336	37,198	48,433
Sels ammoniacaux (sulfate et chlorhydate)	8,433	9,699	10,925	11,808
Alun	19,017	22,700	24,200	21,550
Sulfate de fer	2,445	2,006	2,352	2,100
Sulfate de cuivre	29,300	25,299	21,948	19,395
Acide acétique	6,403	7,931	7,908	4,635
Phosphates acides	20,000	22,000	31,000	28,000
Ammoniaque liquide de 0.964 de densité	500	556	610	700

dium d'une valeur de 48,000 francs, un morceau de platine natif très-remarquable, pesant 4,728 grammes, un alliage de platine et d'iridium inattaquable par l'eau régale servant à faire les *lumières* des gros canons et des poids et mesures étalons.

Wilkin et Clark exposèrent du bichromate de potasse et le minerai chromo-ferrique (fer chromé, qu'ils tirent de Hongrie.

Malheureusement, aucune fabrique anglaise n'avait mis en évidence l'utilisation si importante des pyrites de fer grillées dont on retire des quantités considérables de cuivre, ainsi qu'un peu d'or et d'argent.

Le procédé de Mond, mentionné déjà plus haut pour régénérer le soufre, avait été illustré par des dessins et des échantillons.

Dinnerford et Comp. — Magnésium et sels de ce métal, citrate de lithium.

Il ressort bien de ce qui précède que la grande industrie des produits chimiques de l'Angleterre était bien incomplétement représentée à l'Exposition de Vienne.

2° Empire allemand.

L'industrie chimique était, sans contredit, représentée de la façon la plus belle et la plus complète par ce pays. Au premier coup d'œil, on s'apercevait que, depuis 1867, on avait progressé à pas de géants, ce qui est dû principalement à ce que la science et l'industrie y sont allés simultanément en avant et se sont prêtés un mutuel concours. En outre, la persévérance, l'activité et l'intelligence de ceux qui sont à la tête de ces usines, dont une grande partie est de date assez récente, ont contribué pour beaucoup à ce brillant succès.

Les produits ordinaires de la grande industrie chimique étaient représentés par des échantillons nombreux et irréprochables sous tous les rapports; mais, non-seulement pour le chimiste industriel mais aussi pour le chimiste purement scientifique, cette partie de l'Exposition offrait de la satisfaction et de l'intérêt. Jamais encore une variété si nombreuse des corps les plus rares et les plus précieux de la chimie organique et inorganique n'avait été exposée

STATISTIQUE

mand pendant les dernières cinq années.

50 kilogrammes)		EXPORTATION DANS D'AUTRES PAYS (en quintaux)						NOMBRE DES USINES
1871	1872	1867	1868	1869	1870	1871	1872	
1,679,274	1,685,274	18,747	19,426	25,150	23,864	34,786	46,581	21
833,375	1,032,357	14,666	15,333	19,333	18,666	21,333	52,000	15
623,370	724,539	2,250	2,325	2,378	2,375	2,937	3,750	15
124,870	128,776	1,833	1,833	2,000	2,333	2,666	3,333	8
33,701	39,723	1,252	2,684	4,450	6,039	6,655	6,431	9
113,135	114,896	4,452	7,723	7,308	9,185	7,443	5,861	8
50,034	65,084	11,400	13,000	15,000	18,240	12,408	16,850	3
82,831	106,222	13,500	10,000	15,000	7,120	13,900	23,250	2
57,639	70,376	638	641	725	750	758	981	13
13,567	20,619	»	»	»	»	»	»	3
18,865	29,000	»	»	»	»	»	»	1
5,200	11,270	1,000	1,188	1,375	1,562	1,888	1,975	5
30,744	27,971	»	»	»	»	»	156	2
4,703	8,530	»	»	»	»	»	»	1
118,950	137,000	6,660	7,330	10,330	9,330	14,494	18,330	3
800	1,050	»	»	»	»	»	»	1

dans un état de beauté et de pureté si grande, et jamais peut-être, pouvons-nous ajouter, n'en avait-on vu des quantités si considérables. Mentionnons seulement les expositions de Haen, Tromsdorff, Merck, Kahlbaum, Schuchardt, Schering et autres.

La meilleure preuve de l'essor de l'industrie chimique, en Allemagne, est fournie par les données statistiques précédentes (voir le tableau pages 406 et 407), que nous extrayons du catalogue officiel de l'empire allemand. Dans ce document, on trouve, en outre d'une introduction excellente et pleine de faits, due à M. A.-W. Hofmann, un grand nombre de notes très-intéressantes sur la production des différentes usines.

Comme exposants principaux de la grande industrie chimique, nous avons à mentionner :

Kunheim, à Berlin, maison fondée en 1833, possédant cinq établissements. Sous le rapport de l'étendue de la production, cette usine ne vient qu'après un certain nombre d'autres; mais M. le conseiller intime Kunheim a le mérite d'avoir ouvert les portes de ses usines avec empressement à tous les perfectionnements et de leur avoir ainsi facilité l'entrée dans les autres fabriques de produits chimiques de l'Allemagne. En dehors des produits ordinaires, les fabriques de Kunheim livrent au commerce de grandes quantités de sels ammoniacaux provenant du traitement des eaux ammoniacales de presque toutes les usines à gaz de Berlin, de l'acide oxalique préparé avec les déchets des lignites, du carbonate de potasse par décomposition du sulfate, d'après le procédé Leblanc, du vert-de-gris, du sulfate de fer (12,000 quintaux de 50 kilos), des sels d'alumine et les oxydes métalliques servant à colorer le verre. La composition de Laming des usines à gaz est également exploitée depuis trois ou quatre ans d'une manière très-rationnelle. Les sels ammoniacaux en sont extraits par des lessivages à l'eau; le résidu, bouilli avec un peu de chaux, donne un cyanure double qui fournit du prussiate jaune en le précipitant par le sulfate de potasse. Le dernier résidu insoluble, séché et grillé, abandonne de l'acide sulfureux utilisé pour les chambres de plomb, et il reste enfin un oxyde de fer propre à purifier de nouveau le gaz.

On avait aussi exposé du jaune de Martius préparé avec du naphtol, d'après la méthode de Darmstædter et Wichelhaus.

Silésia. Société réunie de trois usines de produits chimiques. Fondée en 1858. Met en œuvre 500,000 quintaux de houille, 172,000 de pyrite, 100,000 de sel, 120,000 de charbon animal, d'os, de poudre d'os et de phosphates.

Fournit 378.000 quintaux d'acide sulfurique, 100,000 d'acide chlorhydrique, 64,300 de carbonate de soude, 20,000 de chlorure de chaux, 130,000 de sulfate de soude, 180,000 d'engrais artificiels. 577 ouvriers, 19 chaudières, 20 machines à vapeur d'une force de 420 chevaux.

Avait exposé les produits chimiques ordinaires, des sulfates, du soufre et du bioxyde de manganèse régénérés, des couleurs d'oxyde de fer, des phosphates acides, etc.

Société des fabriques de produits chimiques de Mannheim. — Cet établissement consomme 1,000,000 quintaux de houille, 300,000 de soufre et de pyrite, 20,000 de salpêtre et 60,000 de bioxyde de manganèse.

Produit 140,000 quintaux d'acides, 100,000 de sulfate, 180,000 de carbonate de soude, 60,000 de chlorure de chaux, etc. 1,085 ouvriers, 19 chaudières et 9 machines à vapeur d'une force de 145 chevaux.

Avait exposé des produits chimiques, de la benzine et ses dérivés, de l'aniline, des sels d'aniline, de la toluidine, etc.

Usine royale prussienne de Schœnebeck. Fondée en 1797. Met en œuvre 348,000 quintaux de matières premières. Produit 112,000 quintaux d'acide sulfurique, 8,500 d'acide nitrique, 145,000 d'acide chlorhydrique, 51,000 de carbonate de soude, 20,000 de cristaux de soude, 6,000 de soude caustique, 82,000 de sulfate, 15,000 de chlorure de chaux; d'une valeur totale de 800,413 thalers (3,001,548 francs). 415 ouvriers, 8 chaudières et 4 machines à vapeur de 55 chevaux de force.

Avait exposé des produits chimiques, du soufre régénéré, de l'acide phosphorique, des nitrates, etc.

Rhénania. — Usine à Aix-la-Chapelle. Fondée en 1852. Met en œuvre 600,000 quintaux de

charbon, 128,700 de pyrites, 98,100 de sel marin, 3,426 de salpêtre et 12,480 de bioxyde de manganèse.

Produit 37,111 quintaux d'acide sulfurique, 38,521 de sulfate, 32,646 de carbonate de soude, 25,001 de cristaux de soude, 9,000 de soude caustique, 13,801 de chlorure de chaux, 5,711 de soufre régénéré. 680 ouvriers, 6 chaudières, 8 machines à vapeur de 125 chevaux.

Avait exposé des produits chimiques, du soufre, des sels de baryte, du verre soluble, de la gélatine, des phosphates acides, deux modèles de fours à pyrite et à blende.

Saline de Lunebourg et Fabrique de produits chimiques. — Fondée en 1858. Met en œuvre 17,600 hectolitres de charbon, 117,000 quintaux de matières premières.

Produit 65,000 quintaux d'acide sulfurique, 70,000 d'acide chlorhydrique, 6,000 de chlorure de chaux, 20,000 de carbonate de soude, 30,000 de carbonate de soude cristallisé, 5,000 de soude caustique, 2,000 de soufre régénéré. 132 ouvriers, 4 machines à vapeur de 45 chevaux.

Avait exposé des produits chimiques.

Usine de produits chimiques, à Griessheim, près Francfort. — Fondée en 1856. Met en œuvre des matières premières de 500,000 thalers (1,875,000 francs) de valeur, et produit 32,000 quintaux de carbonate de soude, etc., etc., d'une valeur de 800,000 thalers (3 millions de francs).

400 ouvriers, 3 chaudières, 4 machines à vapeur d'une force de 100 chevaux.

Avait exposé les produits de l'industrie de la soude, des acides, du chlorure de chaux et du soufre.

Usine chimique, Heinrischshall (Reuss, branche cadette). — Carbonate de soude 20,000 quintaux, sulfate 65,000 quintaux.

Saline et usine chimique de Dieuze (Alsace-Lorraine). — Fondée comme saline au xe ou xie siècle, comme usine chimique en 1841. Consomme 68,000 quintaux de charbon, 180,000 de pyrite et de soufre, 28,000 de bioxyde de manganèse, etc.

Produit, dans 7 systèmes de chambres de plomb, 15 fours à sulfate à calcines ouvertes et à moufle, 6 fours à soude brute et 6 fours à calciner les sels de soude, 260,000 quintaux d'acide sulfurique, 240,000 d'acide chlorhydrique, 75,000 de carbonate de soude, 30,000 de cristaux de soude, 35,000 de chlorure de chaux, 9,000 de soufre régénéré. 700 ouvriers, machines et chaudières à vapeur de 90 chevaux.

Exposition dans le groupe I. Produits chimiques, produits de la régénération du soufre et du bioxyde de manganèse.

Mathes et Weber, à Duisbourg. — Produisant 193,000 quintaux de produits chimiques, du sulfate de fer, etc.

Usine chimique, Berlin-Charlottenbourg. — Fondée en 1871. Produit du carbonate de potasse et de soude, des sels de baryte et de strontiane, de la soude caustique liquide, 64 ouvriers, 1 machine à vapeur de 60 chevaux.

Usine chimique de Coepnick. — Sels de potasse et de soude, phosphates, acides, etc.

Honigmann, à Aix-la-Chapelle. — Exposition peu considérable de soude fabriquée d'après le procédé à l'ammoniaque.

L'industrie potassique de l'Allemagne était représentée à l'Exposition de Vienne d'une manière très-complète. Toutes les maisons principales de Stassfurth et de Léopoldshall avaient exposé les produits de leurs usines.

Nous citerons :

Usines chimiques réunies à Léopoldshall et, comme succursale, l'usine à potasse brevetée de Frank, à Stassfurth. — Constituées par la réunion de sept usines, de 1861 a 1863. Valeur de production en 1871, 1,862,000 thalers (7,082,500 francs). 621 ouvriers, 46 chaudières et 31 machines à vapeur de 454 chevaux de force.

Elles avaient exposé du chlorure de potassium d'un degré très-élevé, 90 - 96 pour 100, des sels de potasse pour engrais, des sels de magnésie, du sulfate de soude, du brome et des dérivés bromés, par exemple du perbromure bromé de fer contenant 65 - 70 pour 100 de brome, de la carnallite artificielle, de l'alun préparé avec du chlorure d'aluminium, du blanc de baryte, de l'acide borique, du gypse artificiel pour donner de la consistance au papier, pour servir d'apprêt et de remplissage aux apprêteurs, etc., etc.

On prépare le sulfate de soude, en hiver, par double décomposition de solutions concentrées de sel ordinaire et de sulfate de magnésie.

Usine chimique de Stassfurth (autrefois Vorster et Gruneberg). — Fondée en 1862. Met en œuvre, en 1871, 6 à 700,000 quintaux de sels potassiques, 35 à 40,000 quintaux de cendres de mélasse, etc., 36 à 40,000 d'acide sulfurique.

Produisit 90,000 quintaux de chlorure de potassium, 36 à 40,000 de sulfate de potasse, 36,000 d'acide chlorhydrique, d'une valeur de 6 à 700,000 thalers (2,250,000 à 2,675,000 francs), 10 machines et 9 chaudières à vapeur de 76 chevaux de force.

Le sulfate de potasse préparé avec du chlorure de potassium et le sulfate de magnésie est converti en carbonate d'après le procédé de Leblanc.

Andræ et Gruneberg, à Stettin et Léopoldshall. — Chlorure de potassium, sulfate et carbonate de potasse, salpêtre, sels potassiques pour engrais et, en outre, du ferrocyanure de potassium ou prussiate jaune de potasse.

Muller, à Léopoldshall. — Alun, chlorure de potassium, sulfate de soude, sels pour engrais, sels de magnésie. Valeur de la production, 311,000 thalers. 440 ouvriers.

Wunsche et Gœring, à Léopoldshall. — Produits semblables. 95 ouvriers.

Usine chimique Harburg, à Stassfurth. — Chlorure de potassium, nitrates de potasse (60,000 quintaux) et de soude, sels d'étain, camphre.

Valeur de la production, 710,000 thalers (2,712,500 francs). 138 ouvriers.

Loefasz, près de Stassfurth. — Chlorure de potassium, sels de potasse pour engrais, sulfate de soude, 36,000 quintaux d'une valeur de 90,000 thalers.

Wustenhagen et Comp., près de Stassfurth. — Chlorure de potassium d'un degré très-élevé (de 96-98 pour 100) et sulfate de magnésie.

Valeur de la production, 160,400 thalers (601,500 francs). 80 ouvriers.

Lindemann et Comp., près de Stassfurth. — Chlorure de potassium d'une valeur de 150,000 thalers (562,500 francs). 26 ouvriers.

Vorster et Gruneberg, à Kalk, près de Cologne. — Carbonate et nitrate de potasse, sels ammoniacaux, engrais artificiels, etc.

Production, 146,000 quintaux d'une valeur de 900,000 thalers (3,375,000 francs).

Le carbonate de potasse, fabriqué ici également d'après le procédé de Leblanc, se distingue par sa pureté et sa petite teneur en sulfates. Aussi est-il recherché pour la fabrication du cristal. Le guano artificiel de cette maison (phosphate acide d'ammoniaque) est préparé avec les eaux ammoniacales des usines à gaz et les phosphorites de la Lahn.

Jennasch, à Bernbourc. — Acide borique extrait de la boracite de Stassfurth, borate de soude, phosphates acides. Met en œuvre 10,000 quintaux de charbon animal.

Rhodius, à Linz (Prusse rhénane). — Carbonates et bicarbonates préparés avec les sels de Stassfurth.

Qu'il nous soit permis de mentionner ici une réaction qu'on peut employer souvent avec succès dans le traitement des mélanges de sels, tels qu'ils se trouvent dans les sels potassiques de Stassfurth.

Tandis que sous l'influence d'une basse température, le sulfate de magnésie se décompose avec un excès de chlorure de potassium en sulfate de potasse et chlorure de magnésium, c'est le contraire qui a lieu à haute température et surtout sous pression. Si l'on traite un mélange de chlorure de sodium, de sulfate de magnésie, de sulfate de potasse et de chlorure de potassium à 130 ou 140 degrés avec une solution concentrée de chlorure de magnésium, on obtient une solution ne contenant que des traces de chlorure de sodium et de sulfate de magnésie; le sulfate de potasse se convertit en chlorure de potassium qui se dissout en grande quantité dans le chlorure de magnésium, tandis que le sulfate de magnésie formé reste également insoluble. La liqueur bouillante, séparée du résidu, laisse déposer, par le refroidissement, des quantités considérables de carnallite artificielle (chlorure double de magnésium et de potassium) presque pure qui, traitée ensuite par les procédés habituels, fournit très-facilement un chlorure de potassium d'un degré très-élevé.

Malgré la richesse des dépôts de sels potassiques à Stassfurth, on n'a pas pour cela cessé

d'extraire les sels de potasse de quelques autres sources qui les fournissent (par exemple, les résidus de mélasse, le charbon des vinasses et le suint des laines).

Durre, à Sudenbourg, près de Magdebourg, exploite 10,000 quintaux de charbon animal et de cendres d'os, 18,000 quintaux de charbon de vinasses pour fabriquer des sels de potasse et de soude d'une valeur de 165,000 thalers (618,750 francs). 33 ouvriers.

Hartmann et Hauers, à Hanovre, avaient exposé du carbonate de potasse retiré du suint des laines; en outre, du vermillon et les produits de la distillation du bois (acide acétique pur, acétates), etc.

Parmi les sels de soude, le verre soluble mérite une mention tout à fait spéciale à cause de ses applications qui deviennent de jour en jour plus importantes. Il sert, par exemple, à la fabrication des ciments et des pierres artificielles, à la stéréochromie, à la silicatisation des pierres sujettes à la délitation, à la peinture des bâtiments; on l'emploie comme mastic, remplaçant de la bouse de vache, et comme moyen de fixation des mordants dans la teinture, pour laver la laine ou le coton ayant servi à nettoyer les machines; enfin, il entre dans la composition de certains savons, etc., etc.

Le verre soluble avait été exposé par la Rhénania, à Aix-la-Chapelle, et par Deicke, à Hanovre.

Mais la maison principale pour cet article est van Bærle et Comp., à Worms, qui possède encore des succursales à Ludwigshafen, à Vienne et à Berlin. Elle met en œuvre des matières premières d'une valeur de 375,000 florins (environ 833,500 francs) et fournit 120,000 quintaux de verre soluble liquide, de 33 à 45 pour 100; 60,000 quintaux de savon mou, 40,000 de pierres de chamotte et 20,000 de composition de verre soluble. Cette dernière se compose principalement de vere soluble épaissi, de glycérine et de savon de noix de coco, et sert comme un agent peu coûteux de lessivage et de nettoyage.

L'établissement occupe 95 ouvriers et possède 6 machines à vapeur de 60 chevaux et 3 chaudières à vapeur pour faire bouillir à la vapeur.

La fabrication des aluns et du sulfate de fer, qui souvent sont réunis dans le même établissement, était représentée par Muller, à Eisleben (déjà mentionné à propos de l'industrie de Stassfurth); 20 à 25,000 quintaux d'alun. Il possède lui-même des mines d'alun et de lignites et emploie, pour la fabrication de l'alun, une partie des sels de potasse préparés par lui à Stassfurth et provenant du traitement de 343,000 quintaux de carnallite.

F. Curtius, à Duisbourg. — Production de 20,500 quintaux de sulfate d'alumine, 10,000 de sulfate de fer, 64,000 d'acide sulfurique et 950 d'acide nitrique. 87 ouvriers.

Usine chimique Goldschmieden, près de Deutsch-Lissa (grand-duché de Posen). — Produit de l'industrie de la soude à la cryolithe, sels d'alumine, carbonate de soude, couleurs d'oxydes de fer, et comme spécialité un hydrate d'alumine soluble sur l'emploi favorable duquel, dans la teinture, on a peut-être fondé des espérances exagérées. 70 ouvriers.

Topfer, à Heidenau, près de Pirna. — 5 à 6,000 quintaux de sulfate de fer et de cuivre, et mordant ferrique.

Usine chimique d'Oranienburg. — Produit 34,700 quintaux d'acide sulfurique, 6,070 d'acide nitrique, 15,000 de sulfate de fer et 35,950 d'engrais artificiel représentant une valeur totale de 231,300 thalers (867,375 francs). 64 ouvriers.

Administration des Mines de Bouxwiller, en Alsace. — Fondée en 1820; 4 établissements. 581 ouvriers. Exploitation des lignites et usine chimique.

Valeur de la production, 500,000 thalers (1,875,000 francs).

Alun en cristaux et en poudre, sulfates de fer et de cuivre, et vitriol de Salzbourg; couleurs de fer; magnifiques cristaux de prussiate, de potasse jaune et rouge. Différentes espèces de gélatine, bleus de Prusse de diverses nuances. Phosphates.

Oppler, près de Nuremberg. — Sels de fer, de cuivre et d'étain. Acide acétique, acétate de plomb, prussiate de potasse.

Merckel, à Nuremberg. — Composés de magnésie extraits des dolomites; sulfate de magnésie cristallisé d'une façon toute particulière, et carbonate de magnésie cristallisé; en outre, des composés d'antimoine et du sulfure de fer.

Seibert, à Friedberg (Hesse). — Charbon animal, sels ammoniacaux, engrais.

Zimmer, à Mannheim. — Production, 220,000 quintaux d'engrais et produits accessoires, 25,000 quintaux de composés barytiques et 1,200 de sels et autres composés de mercure. 185 ouvriers, 3 machines de 120 chevaux et 5 chaudières à vapeur.

Kahlert, à Brunswick. — Raffinerie d'iode. Sulfure de carbone et gutta-percha blanche purifiée. Il avait exposé un gâteau d'iode magnifiquement cristallisé, d'un diamètre de 1 pied $^1/_2$.

Bieber, à Hambourg. — Sels de brome et d'iode. Dérivés de l'iode d'une grande beauté et pureté, iodoforme, etc.

Les préparations organiques employées en grandes quantités dans l'industrie chimique, telles que l'acide oxalique, l'acide tartrique, l'acide acétique et ses sels, et l'acide benzoïque, avaient été exposées par les fabriques suivantes :

R. Koepp et Comp., à OEstrich (Hesse-Hassau). — Produit 6,000 quintaux d'acide oxalique et 2,000 quintaux de sel d'oseille.

Dietrich, à Kitzingen (Bavière). — Tartrates, surtout tartrate de chaux.

Lamparter, à Heilbronn. — Acide tartrique, *cremor tartari*, sels de Seignette préparés avec les dépôts des fûts à vin, surtout avec la lie de vin.

Benckiser, à Pforzheim. — 3 établissements. 3,600 quintaux d'acide tartrique et 22,000 de tartre brut extrait de la lie de vin.

Merkel, à Oberandorf (Bavière). — Vert-de-gris et vert de Schweinfurth.

Société de Mayence pour l'industrie chimique. — 7 fabriques, 550 ouvriers, 11 chaudières à vapeur.

Valeur de la production, 380,000 thalers (1,450,000 francs).

Distillation du bois, acide acétique, acétates, alcool méthylique et dérivés de celui-ci, etc.

Elb et Pfund, à Blasewitz-Dresde. — Spécialité. Acétate de plomb et aldéhyde chimiquement pur qui, préparé à bon marché par l'oxydation de l'alcool au moyen d'air ozonisé, sert beaucoup à la fabrication du vert d'aniline à l'aldéhyde.

Von Furtembach, près de Nuremberg. — Acide benzoïque et benzoates.

Cirilly, à Nuremberg. — Produits chimiques. Spécialité. Acide benzoïque d'une valeur de 15,000 florins (environ 32,000 francs).

Kaufmann, à Kœnigsberg. — Produit, avec 94,000 quintaux d'urine de vaches et chevaux, tous les ans, pas moins de 7,500 quintaux d'acide benzoïque d'une valeur de 23,000 thalers (86,250 francs).

L'acide benzoïque est principalement employé pour la fabrication du bleu d'aniline.

Des progrès très-remarquables ont été réalisés par les fabricants de ces produits chimiques variés, qu'on désigne sous les noms de *scientifiques*, *pharmaceutiques*, *photographiques* et *technologiques*. Comme ce sont là les principaux fournisseurs des laboratoires des universités et des écoles polytechniques, leurs expositions avaient pour le chimiste scientifique un intérêt tout spécial, et l'on doit reconnaître avec louange qu'elles satisfaisaient à toutes les exigences. Jamais encore on n'avait vu rassemblés, dans un espace aussi restreint, les corps les plus rares de la chimie organique et inorganique, et leurs dérivés les plus variés, dans un choix si considérable, en des quantités si grandes et, pour la plupart aussi, dans des échantillons si purs et si bien cristallisés.

Le nombre des préparations que le chimiste trouve maintenant dans le commerce s'est plus que quintuplé dans les derniers six ans, et les nouvelles maisons se sont même posé la tâche de fournir, aux chimistes s'occupant de recherches originales, toutes les matières premières nécessaires à leurs travaux. On put voir de cette façon, à l'Exposition de Vienne, des composés qu'autrefois on trouvait seulement dans les laboratoires où ils avaient été découverts et étudiés.

Nous craignons presque qu'on ne rende les travaux, surtout en chimie organique, par trop faciles à la jeune génération, et les plaintes des industriels, de ce que les jeunes gens sortant des laboratoires des universités ou des écoles polytechniques n'ont pas assez d'expérience pratique, surtout pour ce qui a rapport aux manipulations et aux préparations, ces plaintes qui se font jour çà et là ne sont peut-être pas tout à fait sans fondement.

Cette restriction ne diminue naturellement en rien le mérite des fabricants en question,

dont quelques-uns travaillent sur une échelle vraiment grandiose et dont la production surpasse de beaucoup en valeur celle d'un nombre considérable de fabriques de grands produits chimiques.

Dans cette catégorie, nous mentionnerons :

E. DE HAEN, à List, près de Hanovre. — 4 établissements, 215 ouvriers, 6 chaudières, 5 machines à vapeur de 70 à 80 chevaux.. Production, 1 million de thalers (3,750,000 francs).

Exposition de nitrates d'argent, glycérine, acide phosphorique, sels métalliques nombreux, dont un certain nombre de très-rares, acide borique.

Belles préparations chromiques.

Anthraquinone, phénol, créosote, etc.

MARQUARDT, à Bonn. — 67 ouvriers. Sels de lithium, éthylsulfate de sodium, grandes quantités d'acide lactique et de lactates, pepsine, produits pharmaceutiques.

SCHUCHARDT, à Gœrlitz. — 38 ouvriers. Production, 142,000 thalers (557,500 francs).

Avait exposé plus de 240 préparations, parmi lesquelles un grand nombre de métaux rares et de dérivés de ceux-ci, par exemple : bore, silicium, rubidium, césium, baryum, strontium, lithium, manganèse, beryllium (glucinium), zirconium, yttrium, lanthane, cérium, didyme, uranium, chrome, titane, tantale, niobium, vanadium, ensuite les acides mellithique, uvique, euchronique, etc.

Une des plus belles collections, consistant en 181 échantillons, était aussi celle de TROMSDORFF, à Erfurth, dont nous citerons les produits suivants :

Aluns de césium et de rubidium, acide vanadique cristallisé, cyanure de cuivre en deux modifications, nouveaux acides préparés par l'oxydation des huiles de vin ; différents alcools rares, tels que les alcools propylique, isobutylique, phénylpropylique, caprylique, cinnamique, benzylique, le méthylœnanthol ; de beaux alcaloïdes ; les acides lactique, hippurique, anisique, capronique, caprylique, malique, sorbique, chrysophanique, salicylique et autres ; les différentes espèces de sucre, l'inosite, le quercite, le dulcite ; l'esculine, l'amygdaline, la caféine, la kousséine, la colchicine, etc.; l'ursone, la taurine, l'asarône, l'élatérine, l'anémonine, l'arbutine, la gentisine, l'émodine, etc.

JACOBSEN, de Berlin, avait exposé plusieurs spécialités technologiques.

KUHNEMANN, à Kahla (Saxe-Altenbourg). — Potassium, sodium, silicium, acide phosphorique et une nouvelle préparation de houblon.

FR. WITTE, à Rostock. — Grande quantité de caféine en cristaux magnifiques, préparée avec du thé avarié pendant le transport par mer.

KAHLBAUM, à Berlin. — Usine nouvellement établie (1872). Avait une exposition extrêmement intéressante : des acides isobutyrique, propionique, valérianique; des alcools allylique, propylique, les phosphines mono-, di-, et triéthyliques, iodhydrate de phosphonium; le triméthylcarbinol, l'hydrate de chloral crotonique, de la métaldéhyde bien cristallisée, l'iodoforme, chlorure de mercure-éthyle, etc. (Une quantité considérable des phosphines éthyliques, si chères et si difficiles à préparer, appartenant à cette maison, avait, à cause de leur mauvaise odeur, été jetée dans le Danube par ordre de la Commission sanitaire [N'aurait-il pas été plus rationnel de les donner aux laboratoires de Vienne?]).

INSTITUT ALLEMAND POUR SÉPARER L'OR DE L'ARGENT, à Francfort. — 37 ouvriers.

Or et argent purs, sels d'or et d'argent, cyanure de potassium, sulfate de cuivre, etc.

SAAME et COMP., à Ludwidghafen. — Éthylidène, chloroforme préparé avec du chloral; hydrate de chloral bien cristallisé en beaux cristaux rhombiques.

SCHERING, maintenant SOCIÉTÉ ANONYME, à Berlin. — Hydrate de chloral sous différentes formes, combinaisons de sulfite de soude et de chloral, beau tannin en filaments imitant, à s'y tromper, des cristaux; acide pyrogallique, iodure et bromure de cadmium, permanganate de potasse, carbonate de lithium, phénol, hydrate de chloral crotonique, etc.

ERDMANN, à Leipzig-Lindenau. — 30 ouvriers. Production, 165,000 thalers (618,750 francs).

Produits de chimie pharmaceutique et technologique. Comme spécialités, alcool absolu, chloroforme, etc.

HERÆUS, à Hanau. — Platine, métaux qui l'accompagnent, et combinaisons diverses de ces métaux; ruthénium, chrome métallique, carbonate de lithium, vases en platine.

Finalement, qu'il nous soit encore permis de dire quelques mots des instruments de chimie et de physique si importants pour le savant, bien que ces instruments appartiennent à un autre groupe. Cependant, ils avaient été exposés tout à côté des produits chimiques.

Balances pour analyses chimiques, par Westphal, à Celle, et Hugershoff, à Leipzig. Ce dernier avait aussi exposé l'appareil de Winkler pour l'analyse des gaz, très-applicable dans l'industrie, et l'azotomètre de Knop.

Des appareils en verre très-bien gradués, des thermomètres, des robinets en verre, des tubes lumineux et flacons pour déterminer le poids spécifique avaient été exposés par Geissler, à Bonn, et par Greiner et Friedrich, à Stützenbach; des becs de gaz de Bunsen et des appareils pour déterminer les densités de vapeurs par Schober, à Berlin; des appareils de polarisation et d'analyse spectrale et des spectroscopes, d'après Jansen et Zanker, par Fr. Schmidt et Hæusch, à Berlin.

En dehors du Palais de l'industrie, on pourrait trouver également des produits ayant de l'intérêt et de l'importance pour le chimiste; ainsi, par exemple, dans le pavillon de l'industrie métallurgique allemande : de l'arsenic, du plomb, du bismuth, de l'or, du zinc, de grandes quantités d'indium, du platine provenant du raffinage de l'or, du sulfure d'arsenic provenant de la purification de l'acide sulfurique au moyen de l'acide sulfhydrique, du sulfate de cuivre, de la poussière de zinc des Usines Saxonnes de Freiberg; du plomb, de la litharge, de l'argent, de l'acide sulfurique, des boues de chambres de plomb sélénifères, du sulfate de fer et du cuivre des Usines du Harz; du cobalt et du nickel et leurs composés des Usines de Fleitmann et Witte, du pays de Siegen.

La séparation entre les procédés et, par suite aussi, entre les produits chimiques et métallurgiques n'est plus aussi marquée qu'autrefois.

Les méthodes d'extraction par voie humide jouent un rôle de plus en plus important dans la métallurgie, ce qui se comprend d'autant plus facilement que les combustibles deviennent de plus en plus cher, tandis qu'on trouve les produits chimiques de plus en plus à bon marché.

3° France.

La France était sans comparaison beaucoup mieux représentée que l'Angleterre. Plus d'exposants, produits plus nombreux, et expositions arrangées avec plus de soin et de bon goût.

Merle et Comp., à Alais, ne fabrique pas seulement tous les produits dérivés du soufre et du sel marin, mais encore du sodium, de l'aluminium, de l'hydrate et des sels d'alumine (par la calcination de la bauxite avec du carbonate de soude), du chlorate de potasse (22 quintaux par jour), du phosphate de chaux précipité pour la fabrication des engrais (60 quintaux par jour); enfin, on y retire des eaux-mères du sel marin, 24,000 quintaux de chlorure de potassium et 100,000 quintaux de sulfate de soude cristallisé par an.

La maison possède, en outre, les mines de pyrites de Saint-Jullien (Gard) et de Soyons (Ardèche) dont l'exploitation, de 360,000 quintaux en 1867, est montée à 660,000 en 1872.

Puis les Jardins salants ou Salines marines de Giraud, dans la Camargue; enfin, l'Usine chimique proprement dite de Salyndres, près d'Alais, avec 800 ouvriers; on y régénère le soufre des résidus au moyen du procédé Mond.

Le mérite principal de M. Merle est d'avoir tellement perfectionné le procédé de M. Balard, pour retirer les sels de potasse des eaux-mères des marais salants, qu'il a pu supporter jusqu'à nos jours la concurrence des sels de potasse de Stassfurth.

C.-F. Kuhlmann, Manufactures de produits chimiques du Nord, à Loos, à La Madeleine et à Saint-André, près de Lille, à Amiens, à Dunkerque et à Combehem, près de Douai.

Très-belle exposition, non-seulement des acides, des sels de soude et du chlorure de chaux, mais aussi des sels de potasse retirés des mélasses et des vinasses; des sels d'ammoniaque et de baryte, des phosphates acides et du bioxyde de manganèse régénéré d'après le procédé nouveau dû à M. Kuhlmann.

Les grands mérites de ce savant dans toutes les branches de l'industrie chimique sont connus de tout le monde. Il y a juste cinquante ans, dit M. Beilstein dans son rapport sur la grande industrie chimique, que Charles-Frédéric Kuhlmann, formé à l'école d'Alexandre

Brongniart et de Vauquelin, livrait au public les résultats de son premier travail. Il montrait (1) que la racine de garance contient deux matières colorantes différentes et constatait dans la racine de garance d'Alsace la présence de 16 pour 100 de sucre fermentescible. Peu après, il fit voir comment on peut restituer à l'industrie les grandes quantités de potasse perdues dans les eaux de lavage. Ce que M. Kuhlmann, le premier, a essayé d'atteindre a été couronné d'un plein succès; les résultats de ses premières observations ont reçu une consécration brillante à l'Exposition de Vienne (alizarine artificielle). Depuis, M. Kuhlmann a été incessamment actif dans les branches les plus diverses; mentionnons seulement ses essais sur la formation des ciments, des engrais et du salpêtre. Quelques-unes de ses expériences, telles que la formation de l'acide nitrique par le passage d'un mélange d'ammoniaque et d'air sur de l'éponge de platine chauffée, comptent au nombre des acquisitions les plus classiques de notre science.

Non moins célèbres sont ses expériences sur les combinaisons de l'acide nitreux. L'industrie des sucres lui doit l'introduction de la saturation (2) et l'emploi du phosphate d'ammoniaque pour la neutralisation des alcalis. Il a créé l'industrie de la baryte.

Comme des tours à coke même très-élevés ne suffisent pas pour faire absorber par l'eau coulant de haut en bas des gaz aussi solubles que l'acide chlorhydrique ou l'anhydride sulfurique, M. Kuhlmann a employé, à cet effet, la withérite (carbonate de baryte naturel). L'absorption était maintenant complète et il se précipitait en même temps un sulfate de baryte d'une pureté si grande que bientôt il est devenu un produit très-employé sous le nom de *blanc fixe*. Par une application ingénieuse du procédé de fabrication de la soude de Leblanc, Kuhlmann réussit à livrer les sels de baryte à bon marché au commerce. En effet, si l'on grille le sulfate de baryte naturel avec le chlorure de manganèse des résidus de chlore (qu'autrefois on laissait écouler) avec addition de charbon, il se forme du chlorure de baryum. La masse frittée ou fondue est exposée pendant quelques jours à l'air, puis *extraite* par l'eau. Il reste du sulfure de manganèse insoluble, tandis que le chlorure de baryum se dissout. Les expériences de M. Kuhlmann sur la cristallisation des composés insolubles, et surtout les applications industrielles des cristallisations, sont encore dans le souvenir de tout le monde.

On est étonné, avec raison, de voir qu'un homme qui a consacré presque toute son activité principalement à l'industrie a encore pu trouver le temps de faire avancer la science comme professeur et comme savant, et de participer, en outre, à la solution d'un grand nombre de questions d'économie sociale et politique. Un demi-siècle s'est écoulé depuis le commencement des travaux de M. Kuhlmann, mais ses facultés et son intelligence ont conservé toute leur vigueur et leur jeunesse.

Preuve en sont les observations nouvelles si importantes dont Kuhlmann fit part au jury dans une des séances de la première section du groupe III. Nous les reproduisons autant que possible avec les propres paroles de l'auteur :

« Les recherches suivantes avaient pour but :

1° D'établir la nature de l'action de l'acide sulfureux sur le bioxyde d'azote ou les vapeurs nitreuses dans la fabrication de l'acide sulfurique;

2° D'utiliser le bioxyde d'azote pour la régénération du manganèse des résidus de la fabrication du chlore.

I. — Rien n'est moins connu que la cause qui fait que les diverses usines consomment des quantités si différentes d'acide nitrique ou de nitrate de soude. Jamais on n'a été au delà des hypothèses. On a bien admis qu'une partie du bioxyde d'azote passe à l'état de protoxyde, mais les conditions dans lesquelles cela a lieu sont restées tout à fait inconnues. Pour arriver à des résultats plus précis, j'ai préféré, au lieu d'analyser les gaz sortant des chambres, étudier directement l'action de l'acide sulfureux sur le bioxyde d'azote. Je me servis, à cet effet, de la mousse de platine, dont j'ai démontré il y a déjà longtemps l'influence caractéristique sur les gaz capables de réagir les uns sur les autres. Ces essais ont

(1) *Annales de chimie et de physique* (1823), t. XXIV, p. 225.

(2) *Annales de chimie et de physique*, 1833, t. LIV, p. 323.

mis hors de doute que l'acide sulfureux peut, même à la température ordinaire, réduire le bioxyde jusqu'à l'état d'azote libre. Cette réduction est favorisée considérablement par la chaleur.

La réduction du bioxyde d'azote ne s'arrête, en général, que difficilement au protoxyde. On obtient les mêmes résultats, quoique moins facilement, aussi sans l'emploi de la mousse de platine. Pour la fabrication de l'acide sulfurique, il en résulte la conséquence importante qu'il faut faire réagir les acides sulfureux et nitreux à la température la plus basse qui permette encore la formation de l'acide sulfurique.

La décomposition du nitrate de soude par la chaleur du four à pyrite ou à soufre est donc condamnable sous tous points, et, si l'on se sert des tours de Glover, il ne faut y employer qu'un acide *de chambre* très-peu chargé de vapeurs nitreuses.

II. — Dans les essais ayant pour objet de faire servir le bioxyde d'azote à l'oxydation de l'oxyde manganeux précipité des résidus de chlore par la chaux, j'avais d'abord à établir si, dans certaines circonstances, l'oxyde manganeux peut aussi réduire le bioxyde à l'état d'azote libre. Des expériences nombreuses ont mis hors de doute que, dans cette réaction, il ne se forme ni protoxyde ni azote libre. L'industrie a donc ainsi un moyen de transférer indéfiniment l'oxygène de l'air sur l'oxyde manganeux.

Si l'on chauffe le nitrate manganeux à 200 degrés, il reste pour résidu du peroxyde de manganèse pur.

Fait-on agir les gaz qui se dégagent pendant cette opération, après les avoir mélangés avec une quantité suffisante d'air, sur de l'oxyde manganeux précipité, il se forme une nouvelle quantité de nitrate manganeux qui, chauffée à 200 degrés, passe à l'état de bioxyde de manganèse, en abandonnant toutes les vapeurs nitreuses qui peuvent ainsi servir de nouveau.

Théoriquement, le transport de l'oxygène de l'air sur l'oxyde manganeux est donc établi de cette façon et je suis occupé en ce moment à surmonter les difficultés que peut présenter l'application industrielle de ce nouveau procédé. J'ai pleine confiance dans la réussite complète de mes essais.

Société des manufactures de glaces et produits chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey. — Cette Société puissante, qui jouit, pour ainsi dire, du monopole de la fabrication des grandes glaces pour le monde entier, a associé ses intérêts avec la maison Perret et Olivier, qui possède à Lyon plusieurs fabriques d'acide sulfurique et de soude, et les mines de pyrite si importantes de Chessy et de Saint-Bel, et en partie aussi avec la maison Kestner, à Thann.

C'est sans contredit l'établissement le plus grandiose dans le domaine de l'industrie chimique, et il domine les marchés de la plus grande partie de la France.

La pyrite de Lyon, tant en morceaux qu'en poussière, a été pendant longtemps exclusivement employée par la plupart des usines françaises; même les fabricants suisses ont tiré jusqu'ici leur pyrite de Lyon. Les pyrites de Saint-Bel contiennent peu ou point de cuivre.

Cette maison avait exposé, outre ses matières premières et ses produits commerciaux, encore du fer en barres préparé avec les résidus du grillage des pyrites. Naturellement, les résidus employés à cet effet ne doivent contenir que des traces de soufre. On y arrive par le moyen suivant. Les résidus mélangés à 4-5 pour 100 de sel marin sont soumis, dans un four à réverbère, à un grillage chlorurant exécuté avec beaucoup de soin. Le sulfure de fer (et de cuivre, s'il y en a) s'oxyde et passe à l'état de sulfate qui, avec le chlorure de sodium, donne par double décomposition du sulfate de soude et du chlorure de fer ou de cuivre. Le chlorure de fer, par suite du grillage et en présence de l'humidité ou de la vapeur d'eau, se décompose en sesquioxyde de fer et en acide chlorhydrique qui est condensé plus loin. La masse ainsi grillée est extraite méthodiquement par l'acide chlorhydrique très-dilué qui n'attaque pas le sesquioxyde de fer, mais dissout le chlorure de cuivre qu'on précipite ensuite au moyen du fer à l'état métallique (cuivre de cémentation). Les pyrites ainsi désulfurées peuvent servir maintenant à la fabrication du fer. En Angleterre, on s'en sert pour revêtir la sole des fours à puddler ordinaires ou rotatoires.

Une exposition très-intéressante était celle de l'Association de neuf fabricants d'iode

du nord-est de la France, dont les deux plus considérables sont TISSIER, à Conquet, et COURNERIE et fils, à Cherbourg.

Ces neuf établissements mettent annuellement en œuvre 4 millions de quintaux de plantes marines qui, par l'incinération dans des fours clos, travaillant d'une façon continue, fournissent 240.000 quintaux de soude de varech brute. On retire de celle-ci 48,000 quintaux de sulpêtre, 40,000 de chlorure de potassium, 30,000 de sel marin, 14,400 de sulfate de potasse, 2,400 de sulfate de soude, 800 d'iode pur, 80 de brome et 240 de soufre (ce dernier se précipite à l'état de boue des eaux-mères contenant des sulfures et des hyposulfites de soude et de potasse, quand on les neutralise par l'acide sulfurique avant d'en retirer l'iode.

Le résidu restant après lixiviation (90,000 hectolitres) contient, sur 100 parties de substance sèche, 22.4 pour 100 de carbonate et 9.4 de phosphate de chaux et sert comme engrais.

Des échantillons très-beaux de tous ces produits avaient été exposés.

Une grande partie de l'iode est précipité du sein des eaux-mères acidulées par l'acide azoteux qui se réduit ainsi à l'état de bioxyde d'azote, ce dernier se convertit à l'air de nouveau en acide azoteux, de sorte qu'une petite quantité suffit pour précipiter une grande quantité d'iode.

CHEVÉ et GÉRARD, à Paris. — Grande manufacture de produits chimiques.

Production : acide nitrique 10,000 quintaux, chlorhydrate d'ammoniaque 2,400, sels d'étain 2,000, camphre raffiné 1,400, etc. La même maison produit à Courville, près de Chartres, par distillation du bois, 45,000 quintaux de vinaigre de bois, qui sert à préparer 2,000 quintaux d'acide acétique, 10,400 de vinaigre de ménage, des acétates dont 6,000 quintaux d'acétates de plomb et 100,000 litres d'esprit de bois.

ROBERT DE MASSY, à Rocourt, près Saint-Quentin. — Sels de potasse retirés des mélasses, sulfate, carbonate, chlorure et hydrate. Sels de soude.

CH. CAMUS et COMP., à Paris. — Acétates très-beaux; vert de gris magnifique, vinaigre de bois, acide acétique, esprit de bois, etc. Pyrogallate de soude.

DESMOUTIS, QUENESSEN et COMP. — Appareils de platine d'une parfaite beauté pour l'industrie et les laboratoires. Métaux accompagnant le platine; alliages de platine divers.

A. LEFÈBVRE, à Corbehem, près Douay. — Sels de potasse retirés des mélasses et des vinasses, sels de rubidium, sucre et alcool de mélasse, etc.

En dehors de ces expositions principales, mentionnons encore :

STORCK et COMP., à Paris. — Usine à Asnières. Produits chimiques divers pour la science, les arts et l'industrie.

Phosphate d'ammoniaque pur ne contenant pas d'acide sulfurique, phosphures métalliques, nitrates de baryte et de strontiane, produits de la soude du varech, phosphorites du Lot, contenant de 0.8 à 1.7 pour 100 d'iode.

Préparation de phosphates acides avec 100-160 quintaux de coprolithes et de phosphorites mis en œuvre chaque jour.

CASTHELAZ, à Paris. — Produits chimiques divers, entre autres couleurs d'aniline et de phénol.

COIGNET père et fils, à Paris. — Phosphore, phosphore dit *amorphe*, gélatine, engrais artificiels.

DE PLAZANET, à Paris. — Produits chimiques et appareils pour la galvanoplastie. Beau cyanure de potassium.

ROUSSEAU et fils, à Paris. — Produits chimiques variés, entre autres pour la télégraphie.

POULENC et WITTMANN, à Paris. — Produits chimiques pour la photographie, Bromure et iodure de cadmium, etc.

L'exposition française se distinguait par son extérieur agréable et plein de goût; les vitrines étaient toutes façonnées d'après le même modèle, et quoique installées à l'intérieur différemment selon les besoins des exposants, elles offraient au dehors une conformité parfaite qui faisait sur l'œil l'impression la plus favorable.

Le catalogue français, bien qu'en général rédigé avec assez de soin, laissait à désirer sous le rapport des renseignements sur les objets exposés et ne pouvaitsupporter la comparaison

avec ceux de la Suisse, de la Suède et de l'Allemagne (qui étaient, sans contredit, les meilleurs de l'Exposition).

Les questionnaires aussi n'avaient été remplis que d'une façon insuffisante; mais en revanche certains exposants avaient fait imprimer et distribuer au jury de petites brochures concernant leurs produits et les droits qu'ils croyaient avoir à des récompenses.

4° Autriche et Hongrie.

L'Exposition de Vienne avait mis devant les yeux, de la façon la plus brillante, les richesses extraordinaires en produits naturels que possèdent l'Autriche et la Hongrie sur toute l'étendue du territoire; mais, bien que presque toutes les manufactures de produits chimiques eussent participé à l'Exposition, on ne pouvait méconnaître que l'exploitation de ces richesses naturelles laisse, en général, encore beaucoup à désirer.

Le nombre, l'importance et la productivité des fabriques chimiques n'est encore nullement dans un rapport normal avec la grandeur et les besoins du pays; dans beaucoup d'usines, on emploie encore des procédés vieillis, et quelques maisons importantes seulement présentent le même degré de développement et de progrès que les usines correspondantes de l'Allemagne, de la France et de l'Angleterre. On ne peut, cependant, contester une tendance générale vers le progrès et les suites bienfaisantes de l'Exposition de Vienne ne tarderont pas à se réaliser pour l'Autriche et la Hongrie.

Les usines les plus importantes de l'Autriche sont:

Wagenmann, Seybel et Comp., à Liesing, près de Vienne. — Fondée en 1828 par Wagenmann, inventeur du procédé de fabrication rapide du vinaigre, elle est, depuis 1845, sous la direction active et intelligente du propriétaire actuel, M. Seybel. L'établissement occupe 200 ouvriers et produit, dans 6 systèmes de chambres de plomb et avec 4 alambics en platine, par an, 140,000 quintaux d'acide sulfurique, dont la moitié avec des pyrites, un tiers avec du soufre de la Sicile et un sixième avec la masse de Laming. Une partie des pyrites contenant 20 pour 100 de soufre et $^1/_4$ à $^1/_2$ pour 100 de cuivre est traité sur les lieux mêmes où on les trouve (à Bœsing, près de Presbourg), dans une succursale pour fabriquer de l'acide sulfurique et extraire du cuivre. Avant de griller la masse de Laming, on en retire le prussiate de potasse et les sels ammoniacaux; le résidu du grillage est du sesquioxyde de fer (10,000 quintaux). Le traitement des eaux ammoniacales des usines à gaz de Vienne y produit, par an, 2,000 quintaux d'ammoniaque caustique et 6,000 de sels ammoniacaux. On prépare encore du sulfate de fer (vitriol vert) en dissolvant le spath ou carbonate ferreux de la Styrie dans l'acide sulfurique (6,000 quintaux); acide chlorhydrique 30,000, acide nitrique 30,000, sels d'étain 800, sulfate de cuivre 1,200, et, avec du vinaigre de bois, de l'acide acétique pur, des acétates (acétate de plomb, 1,500 quintaux par an).

Une spécialité de l'usine Seybel est la fabrication de l'acide tartrique (4,000 quintaux par an), surtout avec la lie des tonneaux. 100 mesures « *Eimer* » (58 hectolitres) fournissent, après extraction sur des presses à filtres, 80 quintaux de vin et 20 quintaux de lie sèche, qui est alors épuisée par l'acide hydrochlorique; le résidu, lavé à l'eau, laisse à la distillation sèche, comme on sait, un noir très-beau (noir de Francfort).

L'usine, qui possède en propre une fabrique de poteries, avait exposé, à côté d'acide tartrique, aussi une quantité considérable d'acide racémique; en outre, du verre soluble, des composés d'alumine préparés avec la bauxite, des mordants, des préparations de chrome provenant du traitement de fer chromé de Hongrie, du carbonate d'ammoniaque pur, du prussiate jaune et rouge, du bleu de Prusse, du chlorate de potasse, etc.

Société autrichienne d'industrie chimique et métallurgique, à Aussig et Kralup (en Bohême), sous la direction du docteur Max Schaffner. 1,200 ouvriers. Production, 2 millions de florins d'Autriche (4,200,000 francs environ).

Cette usine, la plus importante de l'Autriche, avait exposé tous les produits de l'industrie de la soude, du chlorate de potasse, une quantité très-considérable de thallium extrait de la poussière des carneaux des fours à pyrites, de l'hyposulfite de soude et du soufre retiré des résidus de soude d'après la méthode de Schaffner.

Disons quelques mots du procédé employé pour l'obtention du thallium.

La poussière des carneaux, provenant du grillage des pyrites de Meggen, est rougeâtre et contient beaucoup d'acide arsénieux, du sulfate ferrique, de petites quantités d'oxydes de zinc et de plomb, des traces d'antimoine, d'argent et de sulfate de thallium.

Cette poussière, jetée dans des cuves en bois, y est épuisée à deux reprises par de l'eau bouillante soit pure, soit légèrement acidulée par de l'acide sulfurique.

Les solutions obtenues sont abandonnées au repos et, après s'être clarifiées, sont décantées ou siphonnées et l'on en précipite ensuite le chlorure de thallium en y ajoutant un excès d'acide chlorhydrique.

Le chlorure de thallium ainsi obtenu est encore très-impur et d'un aspect rougeâtre. On le recueille et, après l'avoir lavé avec un peu d'eau froide, on le traite par l'acide sulfurique concentré pour le convertir en sulfate de thallium. L'on chauffe assez fortement et longtemps pour chasser tout l'excès d'acide sulfurique. Après cela, l'on redissout le sulfate de thallium dans de l'eau chaude et, de la solution, l'on reprécipite du chlorure de thallium, déjà passablement pur, par l'addition d'un grand excès d'acide chlorhydrique.

Si le chlorure contenait encore trop d'impuretés, entre autres de l'arsenic, il faudrait renouveler l'opération décrite en dernier lieu.

Si l'on tient à éliminer les moindres traces d'arsenic, il faut avoir recours à l'hydrogène sulfuré qu'on fait passer dans la solution acide de sulfate de thallium. L'arsenic est alors complétement précipité, entraînant une petite quantité de thallium sous forme de flocons de couleur orange.

La solution de sulfate de thallium ainsi purifié est alors précipitée par l'acide chlorhydrique et le chlorure pur est finalement de nouveau converti en sulfate.

Ce dernier étant redissous dans l'eau, on précipite de la solution le thallium métallique au moyen de lames de zinc. L'éponge de thallium est lavée avec de l'eau bouillie, puis fortement comprimée et enfin fondue dans des creusets en fer ou en porcelaine au-dessus d'une flamme de gaz, en ayant soin de faire passer en même temps un courant de gaz hydrogène ou d'éclairage dans l'intérieur du creuset pour empêcher toute oxydation.

Le thallium ainsi fondu présente l'apparence de mercure et est coulé finalement dans des formes en papier ou carton.

Aussig possède une poterie excellente dont les produits sont très-estimés dans le commerce.

Derrière la halle aux machines, on avait exposé un appareil à condensation complète pour l'acide chlorhydrique avec deux belles tours à condensation, le tout sorti de la poterie d'Aussig.

Production en 1867 : acide sulfurique 113,000 quintaux, sel de soude 75,000, cristaux de soude 46,000, chlorure de chaux 25,000, sulfate de soude 140,000 quintaux.

Miller et C. Hochstetter. Usine à soude à Hruschau (Moravie). — C'est la première usine à soude fondée en Autriche (en 1851).

Production : 100,000 quintaux d'acide sulfurique avec 2 alambics en platine, 25,000 de chlorure de chaux, 60,000 de sel de soude, 15,000 de soude cristallisée, 6,000 de soude caustique.

L'établissement possède une poterie et une formerie excellente. En dehors des produits ordinaires, on avait aussi exposé du soufre régénéré d'après la méthode de Schaffner.

Usine a soude du comte Larich-Monnich, à Petrowitz (Silésie). — Fondée en 1853. 200 ouvriers. Valeur de la production, 500,000 florins (1,125,000 francs environ).

Acide chlorhydrique, chlorure de chaux, acide sulfurique, soude caustique, sel et sulfate de soude, phosphates acides, phosphorites et résidus de soude.

Popper et Comp., à Tereschau. — Acide sulfurique fumant. Valeur de la production, 100,000 florins (225,000 francs).

Société privilégiée impériale-royale du chemin de fer de l'État, à Moldawa (Hongrie).— Acide sulfurique provenant de pyrites cuivreuses. Au commencement, l'extraction du cuivre et de l'argent était la chose principale; l'acide sulfurique n'était considéré que comme un produit accessoire; maintenant le contraire a lieu : 22,240 quintaux d'acide sulfurique à 60 degrés et 15,878 à 66 degrés par an.

Bergamt. Usine du prince Auersperg, à Lukawitz, le *Mineralwerk*. — Usine métallurgique la plus ancienne de la Bohême. Fondée en 1630. Avait distillé, dans des cornues en grès et dans des fours à galène, des pyrites dans le but de produire du soufre (qui naturellement revenait très-cher); le résidu (protosulfure de fer), abandonné à l'air, se transformait en sulfate de fer qu'on en extrayait par l'eau. Aujourd'hui, les pyrites sont soumises au grillage dans des fours Gerstenhœfer et l'acide sulfureux est converti, dans des chambres de plomb, en acide sulfurique. En 1872 furent produits 7,000 quintaux de sulfate de fer, 29,500 d'acide sulfurique; en outre du phosphate acide d'ammoniaque, du gypse pour engrais, de l'acide nitrique, des couleurs de sesquioxyde de fer, etc.

En 1778, on avait fabriqué aussi à Lukawitz de l'acide sulfurique de Nordhausen, mais cette industrie fut abandonnée plus tard.

Une exposition très-intéressante était celle de la maison J.-D. Starck (dans un pavillon séparé dans le parc), à cause de sa variété, de sa richesse et surtout parce qu'elle montrait le développement de l'industrie chimique en Bohême, depuis sa naissance au commencement de ce siècle.

C'est à Starck que revient le mérite d'avoir introduit, d'une façon durable, en Autriche, la fabrication de l'acide sulfurique fumant (appelé *oleum* ou *huile de vitriol*).

Une histoire du développement de l'industrie de M. Stark ne manquera pas d'intérêt, quoiqu'il n'ait fait aucune découverte ou inventé aucun perfectionnement marquant, car elle montre comment l'on est arrivé à faire valoir peu à peu les richesses naturelles d'après une méthode très-rationnelle.

En 1792, Starck prit à bail l'usine à laiton de Silberbach pour y distiller, avec chauffage au bois, du sulfate de fer qu'il achetait. Plus tard, il acquit l'usine métallurgique Hromitz, où il employait les schistes alumineux pour fabriquer du sulfate de fer basique (*vitriolstein*). Au commencement, il tirait ses cornues en grès de l'étranger (de Waldenbourg); mais plus tard il réussit à fabriquer avec l'argile de Wildstein des cornues et des récipients convenables à son usage. Pressé par le manque de bois qui se faisait sentir de plus en plus, Stark entreprit des expériences avec les lignites de Fodau, et ses essais eurent pour suite la fondation d'une usine, à Davidsthal, avec 30 fours à galères. En 1815, il acquit l'usine de sulfate de fer et d'alun d'Altsattell (district d'Eger). En 1820, il fonda la première distillerie d'oléum, à Radnitz, qui fut bientôt considérablement agrandie. Dans les années suivantes, des établissements semblables se fondèrent dans plusieurs autres endroits du nord-ouest de la Bohême, dont, en 1845, 13 se trouvaient à Altsattel seulement. Les schistes bitumeux, et contenant des pyrites de fer qui se trouvent à Altsattel dans la formation des lignites, furent employés, dès 1826, à la fabrication des aluns (20,000 quintaux en 1872). En 1838, on commença, à Kosnau, à fabriquer du salpêtre et du sulfate de soude; des verreries furent établies, en 1853, à Reichenau et à Bras, en 1859 à Davidsthal, en 1865 à Trémosna. Celles-ci fournissent annuellement 9,600,000 pieds carrés de verre à vitres et 108,000 glaces d'une valeur de plus de 1 million de florins (2,250,000 francs).

Digne de remarque est encore la fabrication des couleurs à Bras. Le caput mortuum brut (sesquioxyde de fer mélangé avec plus ou moins d'alumine et provenant de la distillation du sulfate de fer) est trié en trois sortes et, par des grillages avec ou sans addition de sel marin, on prépare cinquante-sept nuances de couleurs, depuis le rouge de sang jusqu'au brun Havane. On fabrique tous les ans 20,000 quintaux de ces produits d'une valeur de 14 à 16,000 florins.

Pour la fabrication de l'acide sulfurique, on emploie aujourd'hui du soufre de Sicile et des pyrites, pour celle du sulfate de soude du sel gemme provenant de Stassfurth.

La production en acide sulfurique fumant s'élevait en 1872 à 34,410 quintaux.

A l'extérieur du pavillon Starck, on voyait les différentes matières premières telles que les lignites, les terres et houilles du bassin de Falkenau et de Radnitz, près de Pilsen, des argiles résistant au feu, des pyrites de Littmitz, Hromitz et Altsattel, des schistes alumineux, de l'alun et les sulfates divers de fer et de cuivre (sulfate double de fer et cuivre de Salzbourg), les cornues et les récipients employés à la fabrication de l'acide sulfurique fumant, du soufre obtenu par la distillation des pyrites, ainsi que les longs tubes en argile servant à

le condenser, les couleurs de fer, une collection d'instruments et d'ustensiles servant dans la serrurerie.

A l'intérieur, les murs étaient décorés de plans et de vues photographiques des nombreuses usines de M. Starck.

Usine chimique à Hrastnigg (Styrie). — 130 ouvriers. Valeur de la production, 600,000 florins (1,350,000 francs). Exploite les minerais de chrome de Kraübat et fabrique environ 4,000 quintaux de chromate de potasse.

Des gisements de lignite, situés dans le voisinage, fournissent du combustible à bon marché. En outre, on fabrique 6,750 quintaux de carbonate de soude cristallisé et 6,000 de salpêtre raffiné.

Consorzio della salina di Pirano. — Produits extraits de l'eau de mer, sel à l'état brut et raffiné, puis, entre autres, du brome, de l'acide sulfurique, chlorhydrique, du sulfate de soude et du chlorure de chaux.

Valeur de la production, 100,000 florins (225,000 francs).

Rademacher et Comp., à Karolinenthal-Prague. — Sels de potasse des mélasses et des vinasses. Engrais artificiels, alun, acide phosphorique et phosphates, préparés avec le phosphate d'alumine qu'on obtient en purifiant de leur phosphore les minerais de fer de Kladno (Bohême). Cette purification s'opère tout simplement par le traitement des minerais au moyen d'une solution aqueuse d'acide sulfureux.

Le docteur J. Schorm, à Vienne. — Lépidolithe et dérivés, lithium, césium, rubidium à l'état de carbonates; alun de thallium, de la triméthylamine.

Schwab, à Pettau (Styrie). — Salpêtre raffiné, soufre, bois de teinture moulus.

Brosche, à Prague. — Préparations pour la teinture et la pharmacie. Acide sulfurique 8,000 quintaux, acide chlorhydrique 4,500, chlorure de chaux 1,000, sulfate de soude 5,000; sels d'étain, phosphates acides.

Brosche, à Libschtiz (Bohême). — Nitrates de soude et de potasse. Huiles pour le graissage des machines et des voitures.

Ebenhoch, près de Feldkich. — Alun, bleu de Prusse, dérivés de l'esprit de bois.

Blumberg et Rindskopf, à Teplitz. — Produits chimiques et métallurgiques, mordants, poudre pour désinfectionner.

Société pour l'exploitation des mines de potasse et des salines de Kalusz. — Administration des gisements potassifères de Kalusz, dans la Galicie occidentale. On y trouve principalement de la sylvine (chlorure de potassium naturel) et de la kainite (combinaison de sulfate de magnésie et de potasse avec du chlorure de magnésium).

On extrait de la sylvine, par des lévigations et cristallisations systématiques, un chlorure de potassium d'un très-haut degré. La kainite est ou bien directement vendue comme engrais, ou bien on en retire du sulfate de magnésie et de potasse, et on obtient alors, comme produits secondaires, du sulfate de soude et du chlorure de magnésium. La Société possède, à Simmering, une fabrique de nitrate de potasse au moyen de chlorure de potassium et de nitrate de soude, et l'on y emploie une partie des sels de potasse de Kalusz.

Kalusz occupe 225 ouvriers dans l'usine et 360 dans les mines. Machines à vapeur de 190 chevaux.

Harmer, à Spellern, près de Vienne. — Potasse extraite des mélasses de betteraves.

Sociétés anonymes des usines de potasse et d'esprit de vin, à Brux et Kolin (toutes les deux en Bohême). — Carbonate et sulfate de potasse, chlorure de potassium tirés des mélasses de betteraves.

Nack et Comp., usine de Rannersdorf, Vienne. — Produits chimiques industriels. Acide tartrique, crème de tartre, craie artificielle faite avec deux produits de déchet, le carbonate de chaux de la fabrication de la soude caustique et le sulfate de chaux des usines d'eaux minérales artificielles, en mélangeant et pressant ensemble ces deux produits.

Usines de M. Jæcklé, à Cilly et Graz. — Acide tartrique, crème de tartre raffinée (3,000 quintaux).

Wuidsbach, à Gœrz, et Kroat, à Gries (Tyrol). — Crème de tartre, sel de Seignette.

Hochstetter et Schickardt, à Brünn. — Usine importante de prussiate de potasse (6,000 quintaux). 80 ouvriers.

Valeur de la production, 500,000 florins (1,125,000 francs).

Utilisation des résidus de tout genre, sels ammoniacaux pour engrais, charbon pour décolorer les huiles minérales, poudre à désinfection (charbon avec 4 pour 100 de phénol).

Roechlingshoefer, à Drozdow (Bohême). — Prussiates de potasse, pyrolignite de fer, engrais artificiels, poudre d'os.

70 ouvriers. Production, 4 à 500,000 florins.

Huber, à Prague. — Bel acétate de plomb.

Piernig, à Karolinenthal, près de Prague. — Acétate de plomb, esprit de vinaigre (esprit de bois).

Lewinsky frères, à Dobris (Bohême). — Acétate de plomb.

Dans l'exposition du ministère autrichien de l'instruction publique, il y avait encore de remarquable la belle et riche collection de cristaux artificiels, la plupart des exemplaires très-bien développés, et les modèles de volcans du professeur Hochstetter, formés par éruptions spontanées avec du soufre régénéré d'après la méthode de Schaffner.

Von Brunfaut, qui fabrique, à Vienne, différents objets avec du verre filé, avait exposé pour la première fois de la ouate en verre, une substance extrêmement fine, floconneuse et molle rendant d'excellents services quand il s'agit de filtrer des liqueurs fortement acides ou alcalines.

En Hongrie, la grande industrie chimique est encore à l'état naissant.

L'usine la plus importante est celle d'acide sulfurique à Moldava.

La fabrique de bougies de stéarine de Hermanstadt produit elle-même l'acide sulfurique pour son usage et, en outre, du sel de soude et du chlorure de chaux.

L'usine chimique hongroise-suisse à Marmaros (Hongrie) qui, au début, avait à lutter contre bien des difficultés (surtout à cause des moyens de transport insuffisants) entrera, nous l'espérons du moins, sous la direction d'un chimiste de Schaffhouse, M. Jetzler, dans une phase de développement plus favorable. On est en train d'y établir la fabrication du carbonate de soude par le procédé à l'ammoniaque.

La soude naturelle de la Hongrie, provenant des plaines natronifères de l'Alfold, était déjà connue des Romains et fut employée, pour la plus grande partie, près des lieux d'exploitation, à la fabrication des savons.

En 1819, on en préparait 10,000 quintaux à 15 florins le quintal; en 1852, 17,000; mais depuis ce temps la soude artificielle la remplace de plus en plus, et en 1867 on n'en produisait plus que 5,000 quintaux.

Les recherches de Moser et Szabo ont, d'ailleurs, établi que la Hongrie ne possède pas de lacs *natronifères* proprement dits, mais que la soude naturelle provient, dans les endroits où des couches d'argile permettent la formation de mares d'eau, des minerais *natronés* ou sodifères du sable de la plaine de la Theiss.

La Société anonyme hongroise pour le lavage des moutons, à Pesth, extrait depuis quelque temps des sels de potasse du *suint* de la laine.

Le docteur Wagner, à Pesth. — Produits chimiques pharmaceutiques, composés de magnésie, essence de cognac, tellure et métaux qui l'accompagnent.

Rosza Layos, à Pesth. — Acide tartrique, crème de tartre, sel de Seignette, sulfates.

Le comte Erwin de Schoenborn, près de Beregszasz. — Alun des roches aluminifères de Mazsley, sels de potasse, surtout de sulfate préparé dans une usine lui appartenant.

La raffinerie de crème de tartre était représentée de la façon la plus nombreuse, ce qui ne doit pas surprendre, vu la grande richesse en vins de la Hongrie.

Les expositions suivantes de la partie autrichienne offraient encore de l'intérêt pour le chimiste.

Appareils de physique et de chimie :

J. Kappeler et H. Kappeler. — Thermomètres, aéromètres, baromètres.

Starke et Kammerer. — Spectroscopes.

Fr. Batka, à Prague, et Wenzierl, à Vienne. — Appareils de chimie, vases gradués, etc.
Lenoir. — Collection de minérais rares.
Hauck. — Pompe de Debreuil pneumatique avec piston libre, appareil de Natterer pour la compression et liquéfaction de l'acide carbonique, machines pneumatiques à mercure,

(*La suite prochainement.*)

LABORATOIRE TECHNIQUE DU POLYTECHNICUM DE ZURICH.

Notice sur les oxyphénylsulfites d'ortho et de paratoluidine.

Par M. T. Lecco,
Préparateur au laboratoire de chimie technique du Polytechnicum de Zurich.

Comme on sait, M. le professeur Kopp étudia le sel que forme l'acide oxyphénylsulfureux avec l'aniline et démontra de quelle façon intéressante il se comporte à la distillation sèche. M. E. Kopp me donna à faire des recherches analogues sur les sels de toluidine correspondants, dans l'espoir d'arriver à de nouveaux acides sulfotoluidiques. En effet, d'après la théorie des trois toluidines isomères, il doit pouvoir se former dix acides sulfoconjugués isomères.

Mais, jusqu'à présent, il n'y en a que trois qui soient étudiés. Sell remarqua, le premier, qu'il se forme un acide sulfoconjugué quand l'acide sulfurique concentré agit sur la paratoluidine cristallisée; en même temps, il constata la formation d'un autre acide sulfoconjugué et exprima l'opinion que celui-ci pouvait bien être l'acide disulfotoluidique. Mallyscheff étudia plus tard la question avec plus de soin, et il trouva qu'il se formait dans la réaction citée, en même temps, deux acides sulfoconjugués isomères; il les examina et appela l'un *acide α sulfotoluidique* et l'autre β *sulfotoluidique*. L'équation suivante exprime la réaction :

$$\underbrace{C^7H^7NH^2}_{\text{Toluidine.}} + H^2SO^4 = \underbrace{C^7H^6,SO^3HNH^2}_{\text{Acide sulfotoluidique.}} + H^2O$$

Plus récemment, Limpricht prépara aussi l'acide orthosulfotoluidique; il remarqua également la formation des deux acides isomères sulfoconjugués, lorsque l'acide sulfurique concentré agit sur la pseudo(ortho)toluidine. Mais, à cause de la pénurie de matière première, il n'examina qu'un des acides qui se formait en plus grande quantité et qui, grâce à sa faible solubilité dans l'eau froide, était facile à séparer de l'autre qui se dissout, au contraire, très-facilement dans l'eau.

Depuis longtemps, on connaissait un acide sulfotoluidique, mais on ne le reconnaissait pas comme tel; de même que pour tous les dérivés amidés des acides phénylsulfureux, on crut que le reste SO^3H de l'acide sulfurique n'avait pas remplacé l'hydrogène dans le radical ou noyau, mais plutôt qu'il avait remplacé l'hydrogène dans l'amide NH^2; Hilkenkamp s'occupa dans cette voie de la préparation de l'acide sulfotoluidique; sa méthode de préparation repose sur l'action du sulfite d'ammoniaque sur le nitrotoluol, d'après la formule :

$$\underbrace{C^7H^7NO^2}_{\text{Nitrotoluol.}} + \underbrace{3(NH^4)^2SO^3}_{\substack{\text{Sulfite}\\ \text{ammoniaque.}}} = C^7H^7\left\{\begin{matrix}H\\ SO^3HNH^3.\end{matrix}\right. + 2(NH^4)^2SO^4 + NH^3$$

$\underbrace{\qquad\qquad\qquad}_{\substack{\text{Sulfotoluidate ammonique.}}}$

Après cet aperçu historique très-court sur l'acide sulfotoluidique, je passe à la description de mes sels.

Comme on sait, il existe trois acides oxyphénylsulfureux isomères; je préparai l'acide paraoxyphénylsulfureux à cause de la facilité avec laquelle on l'obtient à l'état pur; en effet, d'après M. E. Kopp, il se produit exclusivement quand on chauffe pendant quarante-huit heures au bain-marie un mélange d'acide sulfurique et de phénol.

Paraoxyphénylsulfite de paratoluidine. — Si l'on mélange 18 grammes d'acide oxyphénylsulfureux avec 10 grammes de toluidine, le mélange s'échauffe fortement et, par le refroidissement, le tout se prend en une masse cristalline. En recristallisant dans de l'eau chaude, on obtient le sel en gros prismes à moitié transparents, incolores ou jaune clair, d'un éclat

facile. Ce sel est assez soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau chaude; à 170° centigrades, 100 centimètres cubes d'eau dissolvent $5^{gr}.18$ de sel; il fond à 202 degrés; à une température plus élevée, il se décompose, d'une façon analogue au sel d'aniline de l'acide oxyphénylsulfureux, d'après l'équation :

$$\underbrace{C^7H^7NH^2}_{\text{Toluidine.}} + \underbrace{C^6H^4SO^5HOH}_{\text{Acide oxyphénylsulfureux.}} = \underbrace{C^7H^6SO^5HNH^2}_{\text{Acide sulfotoluidique.}} + \underbrace{C^6H^5OH}_{\text{Phénol.}}$$

En réalité, la réaction ne se passe pas d'une manière aussi simple; il se forme toujours une quantité assez considérable d'une matière colorante brune de laquelle il est très-difficile de purifier l'acide. De nombreux essais ont montré que la méthode suivante conduit le mieux au but.

On soumet l'oxyphénylsulfite de toluidine à la distillation sèche et l'on chauffe avec précaution; à un certain moment, le phénol commence à distiller; quelquefois on parvient à obtenir le phénol complétement pur, au point qu'il se solidifie dans le récipient en masse cristalline caractéristique pour le phénol; d'ailleurs, par ses réactions, on identifie le phénol.

On continue à chauffer jusqu'à ce qu'on sente un vif dégagement d'acide sulfureux qui provient de l'acide sulfotoluidique; à ce moment, on cesse de chauffer et on laisse refroidir. Le résidu de la distillation est épuisé avec de l'eau bouillante, filtré, la liqueur évaporée et le résidu lavé avec de l'alcool; la plus grande partie de la matière colorante se dissout; ce qui reste est repris par de l'eau bouillante et, par le refroidissement, l'acide sulfoconjugué cristallise en belles aiguilles d'un jaune clair. L'apparence et sa solubilité difficile dans l'eau montrent son identité avec l'acide α sulfotoluidique préparé par Sell ou par Malyscheff.

L'acide β cristallise en tables rhombiques et est plus soluble dans l'eau froide. Il y a un an, Pratesi indiqua aussi que si l'on chauffe l'acide oxyphénylsulfureux avec la toluidine, il passe du phénol et qu'il se forme de l'acide sulfotoluidique, mais il n'indique rien de plus précis à ce sujet.

Le *paraoxyphénylsulfite d'orthotoluidine* fut préparé de la même manière au moyen de pseudotoluidine pure, comme le sel décrit tout à l'heure, mais la solution concentrée chaude se trouble par un refroidissement rapide et après quelque temps se sépare en deux couches, une huileuse et l'autre aqueuse; d'abord, je crus que l'eau avait produit une décomposition en ce sens qu'il pouvait s'être formé du phénol et un sulfate de toluidine d'après l'équation :

$$\underbrace{C^7H^7NH^2}_{\text{Toluidine.}} + \underbrace{C^6H^4SO^5HOH}_{\text{Acide oxyphénylsulfureux.}} + H^2O = \underbrace{C^6H^5OH}_{\text{Phénol.}} + \underbrace{C^7H^7NH^2,H^2SO^4}_{\text{Sulfate de toluidine.}}$$

et je crus avoir découvert ainsi la cause du faible rendement en acide sulfotoluidique; mais, par un examen plus attentif, il se montra que ce n'était là qu'une propriété du sel qui se sépare ainsi de solutions aqueuses concentrées chaudes, les liquides aqueux et huileux cristallisant tous les deux en gros prismes tabulaires. Le sel est assez soluble dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude; à 14° centigrades, 100 centimètres cubes d'eau en dissolvent $10^{gr}.7$. Il fond vers 192 degrés; à une température plus haute, il se décompose d'une façon analogue au sel déjà décrit. La préparation de l'acide sulfotoluidique à l'état pur présente encore ici de grandes difficultés, à cause de la formation d'une matière colorante rouge de laquelle l'acide est très-difficile à purifier; la matière colorante fut également isolée, mais non examinée de plus près. L'acide orthosulfotoluidique obtenu de cette façon est identique avec celui préparé et examiné par Limpricht.

De la détermination du point de fusion de certains alliages, comme ceux de plomb et d'étain.

Par M. R. Gnehm,

Préparateur de chimie à l'École polytechnique fédérale de Zurich.

On détermine ordinairement le point de fusion d'un corps en le plaçant dans un tube de

verre capillaire qu'on fait plonger dans un bain d'huile ou autre chauffé graduellement. Cette méthode employée pour les alliages fusibles ne donne que des résultats inexacts, dus à plusieurs circonstances faciles à expliquer. Le corps métallique se trouve en contact avec l'air à une température assez élevée; il s'établit alors une oxydation à sa surface, qui a pour effet d'envelopper l'alliage d'une couche d'oxyde moins fusible. Cette couche empêche toute observation exacte, puisqu'elle met obstacle au changement de forme que présentent les fragments d'alliage lors de la fusion; comme conséquence, l'on risque d'admettre pour le point de fusion une température relativement plus élevée qu'elle ne l'est en réalité. En scellant même le tube de verre à la lampe, des fautes d'observation sont encore possibles, quoique la substance ne soit plus en contact avec les agents extérieurs. Elles proviennent de ce qu'il survient un état d'amollissement particulier, une espèce d'état pâteux, avant que la substance ne fonde complétement; les particules adhèrent aux parois du verre et ne se réunissent en colonne liquide qu'à des degrés de température plus élevés.

Dans certaines circonstances, lorsqu'il s'agit, par exemple, de soupapes de sûreté pour machines à vapeur, il est important de connaître à la fois le point d'amollissement et celui de fusion, ce qui est facile à obtenir en opérant de la manière suivante :

On étire, si c'est possible, l'alliage en fil épais ou on le réduit en plaque mince, on décape, éloigne par conséquent soigneusement les parties qui auraient pu s'oxyder, on découpe ensuite deux bandes étroites qu'on replie sous forme d'anneaux. L'un d'eux est suspendu à un fil de fer dont l'extrémité est recourbée en crochet, le second est ensuite passé dans le premier; puis on les porte tous deux dans un bain d'huile ou de paraffine qu'on chauffe. Chaque changement est alors facile à remarquer. Les deux anneaux arrivés au point de ramollissement s'allongent peu à peu en forme d'ellipse, de plus en plus allongée, pour ne former plus à la fin qu'une bande verticale; ils ne se détachent et ne tombent au fond du vase qu'à leur point de fusion. Cette méthode d'observation est facile à pratiquer et donne des résultats très-exacts.

On a déterminé ainsi les points d'amollissement et de fusion de quelques alliages de plomb et d'étain.

ALLIAGE.		Point d'amollissement.	Point de fusion.
Etain.	Plomb.		
—	—	—	—
2	5	185 degrés.	189 degrés.
2	6	189 —	194 - 195 degrés.
2	7	192 —	198 degrés.
2	8	202 —	208 - 210 degrés.

RECHERCHE DES CORPS AMERS ÉTRANGERS DANS LA BIÈRE.

Par M. Kubicki.

Traduit de l'allemand pour le *Moniteur scientifique*

Pour découvrir dans la bière les corps amers étrangers qu'elle peut contenir, le procédé le plus sûr à employer me parut être celui dont a fait usage le professeur Dragendorff, à Dorpat, pour la recherche des alcaloïdes et autres poisons et substances amères dont parfois cette boisson est falsifiée. Le procédé de M. Dragendorff repose sur ce principe expérimental, que l'éther de pétrole, la benzine et le chloroforme, agités en solution acide ou alcaline, avec le liquide à essayer, absorbent les substances en question et les abandonnent, à l'état de résidu, par l'évaporation.

Pour appliquer cette méthode, j'ai évaporé la bière que je voulais examiner au bain-marie, à consistance de sirop, mélangé celui-ci avec trois ou quatre fois son volume d'esprit-de-vin à 85 centièmes, et laissé reposer au froid, pendant vingt-quatre heures, afin que la gomme, la dextrine, les matières protéiques, etc., pussent se déposer entièrement au fond du vase. La partie liquide fut séparée par le filtre, affranchie de l'alcool par distillation, abandonnée de nouveau pendant douze heures au repos, et filtrée. La liqueur qui passa au filtre, après

avoir été acidulée avec de l'acide sulfurique étendu, fut additionnée de $^1/_4$ à $^1/_2$ de son volume d'éther de pétrole et agitée pendant une demi-heure; ensuite, le tout fut versé dans une éprouvette à robinet de verre et abandonné au repos.

Les deux liquides s'étant séparés de nouveau, la couche aqueuse inférieure fut écoulée par le robinet et recueillie dans un verre ; la couche supérieure, formée par le pétrole, fut débarrassée par le lavage à l'eau distillée des parties aqueuses qui pouvaient y adhérer, puis filtrée et évaporée. L'évaporation eut lieu à la température ordinaire, pour éviter la perte des éléments volatils et pour que les diverses matières pussent, autant que possible, être reconnues à leur odeur. Ce dernier effet, cependant, n'a pu être obtenu d'une manière suffisante; toute odeur étant masquée, dans cette circonstance, par celle d'une faible quantité d'alcool de mauvaise qualité, reste de celui qui a été employé dans les premières opérations. Cet inconvénient ne saurait être évité par l'emploi d'alcool parfaitement pur, attendu que la bière contient toujours elle-même des portions de mauvais alcool.

La couche aqueuse qui avait été recueillie à part fut agitée avec de la benzine et du chloroforme, après avoir été soumise aux mêmes opérations préparatoires que celles qui ont précédé son traitement par l'éther de pétrole.

Elle fut finalement additionnée d'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline et agitée successivement avec de l'éther de pétrole, de la benzine et du chloroforme.

Cette méthode m'offrit l'avantage de me dispenser de rechercher toutes les substances amères de la bière, un grand nombre d'entre elles ayant déjà été trouvées par le même moyen, par Dragendorff. Celles qu'il s'agissait encore de démontrer étaient : le quassia, l'absinthe, le *trifolium fibrinum*, le *cnicus benedictus*, le *ledum palustre*, l'aloès. J'ai encore étendu cette analyse au *cetraria islandica*, qui, si elle n'a qu'une valeur secondaire comme substance amère, n'en est pas moins mêlée très-souvent à la bière, à cause de sa propriété de lui donner une certaine consistance et de la faire mousser davantage.

Mon travail se divise ainsi en deux parties :

I. Analyse de la bière pure fermentée et de l'extrait de malt non fermenté.

II. Recherches des substances amères dans les extraits aqueux purs, à l'état de mélange avec la bière, et détermination de la quantité en laquelle ces substances peuvent encore être décélées.

I

Avant d'entreprendre l'investigation indiquée en premier lieu, il est nécessaire de connaître les réactions diverses des extraits de malt et de houblon, ainsi que de la bière pure, avec ou sans houblon. Des expériences ont été exécutées dans ce but avec des extraits et autres liquides préparés par nous-même.

On a pu se convaincre, dans le cours de ces expériences, que la fermentation n'exerce aucune influence sur les résultats dont il s'agit, et que l'addition de houblon n'influe que sur la saveur ; les résultats obtenus dans tous les cas pourront donc être présentés ensemble.

Dans l'examen de la bière houblonnée, je me suis basé, pour ce qui concerne la substance amère du houblon, sur le travail de Enders et sur celui de Lermer. Le dernier cependant n'a pu m'être d'une grande utilité, d'abord parce qu'il n'indique pas les réactions, et ensuite parce que je n'ai pu reproduire la forme cristalline que l'auteur considère comme caractéristique, mais qu'il obtient par une méthode peu commode et par l'emploi de grandes quantités de matière.

La substance amère du houblon est décrite par Enders comme un corps amorphe, facilement soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, difficilement soluble dans l'eau. La solution aqueuse est précipitée par l'acétate de plomb et ne l'est point par l'acide tannique, le chlorure de fer et le chlorure de mercure. La substance elle-même ne réduit pas la solution ammoniacale du nitrate d'argent ; elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré. Cette solution se colore en brun et forme des flocons gris lorsqu'on l'étend d'eau.

La substance amère obtenue par Lermer possède les propriétés suivantes : elle cristallise en prismes et a une saveur amère, irritante et agréable ; elle se dissout facilement dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Dans l'eau, sa solubilité est si faible que, placée sur la langue, en mélange avec ce liquide, elle ne produit même pas de sensation amère ; celle-ci devient,

au contraire, très-prononcée si on dissout d'abord la substance dans l'alcool et qu'on y ajoute de l'eau ensuite.

D'après Leuchs, l'amer de houblon est décomposé par divers corps, notamment par l'acide sulfureux et ses sels, par l'aldéhyde, l'acide formique et les formiates.

Voici maintenant les résultats de mes propres recherches :

A. *Solution acide.*

Les extraits par l'éther de pétrole étaient les moins considérables ; l'évaporation du liquide après l'agitation donnait des résidus très-faibles, amorphes, jaunes grisâtres, un peu plus amers lorsqu'ils provenaient d'une bière houblonnée que lorsque ce liquide ne contenait pas de houblon ; ils avaient généralement la saveur et l'odeur de l'alcool amylique. Les acides azotique et sulfurique n'y produisaient rien de caractéristique.

Les résidus de l'agitation avec la benzine étaient plus considérables que les précédents ; ils étaient jaunes, presque entièrement solubles dans l'éther, ceux qui contenaient du houblon très-amers en comparaison avec ceux sans houblon. Ils ne donnaient aucune réaction remarquable avec les acides azotique, sulfurique, chlorhydrique, molybdosulfurique (réactif de Frœhde), nitrosulfurique et tannique, ni avec l'eau de brome, la potasse, l'iodure de potassium et de mercure (réactif de Nessler), et la teinture d'iode.

Les résidus des liquides agités avec du chloroforme étaient beaucoup plus abondants que les autres ; leur couleur était jaune foncé, mais la saveur amère était presque identique dans tous, qu'ils provinssent d'une bière houblonnée ou sans houblon.

L'acide sulfurique concentré, les acides molybdosulfurique, picrique, molybdophosphorique, ne produisaient aucune réaction. Avec l'acide tannique, la partie soluble dans l'éther donnait un précipité blanc, mais la partie insoluble dans l'éther n'en donnait point. Ces résidus réduisaient la solution ammoniacale d'argent, ce que ne faisaient pas ceux de l'agitation avec la benzine. C'est ce qui me fait penser qu'il y a dans le houblon deux substances amères différentes, dont l'une est absorbée par le chloroforme et l'autre par la benzine. La première possèderait les propriétés énumérées par Enders, tandis que la seconde se comporterait avec le tannin et la solution ammoniacale d'argent d'une manière différente.

B. *Solution alcaline.*

L'extrait par le pétrole fut presque nul. Les essais par les réactifs donnèrent également des résultats négatifs.

Les résidus de la benzine étaient faibles, mais ceux qui provenaient d'une bière houblonnée plus amers que les autres. La teinture d'iode, l'acide molybdophosphorique, l'iodure de potassium et de mercure produisaient un léger trouble, dû peut-être à un alcaloïde découvert dans la bière par Lermer (1).

A l'égard de cet alcaloïde, j'ai constaté qu'il ne stimule ni ne contrarie les réactions d'identité employées ordinairement pour la strychnine, l'atropine (daturine) et l'hyocyanine.

Les résidus du chloroforme étaient un peu plus considérables que ceux de la benzine ; ils étaient jaunes, presque sans aucun goût amer, et ne réagissaient pas sur l'acide picrique et l'acide molybdophosphorique.

Tous les résidus, ceux de solution acide comme ceux de solution alcaline, étaient amorphes. Les substances fournies par le chloroforme, en solution acide, n'acquéraient pas de forme cristalline, même après le traitement par l'éther ou l'alcool.

On voit, d'après ce qui précède, qu'à l'exception de la réduction de la solution ammoniacale d'argent par le produit de l'agitation avec du chloroforme en solution acide, de la précipitation, dans l'éther, de la partie qui y est insoluble, par l'acide tannique, et de la réaction alcaloïde mentionnée ci-dessus, dans les résidus de l'agitation avec de la benzine en solution alcaline, les résultats fournis par l'agitation de l'extrait de malt ou de la bière ne sont point de nature à nous induire en erreur dans les recherches subséquentes.

II

Rechercher les substances amères dans les extraits aqueux purs qui ont été mélangés à la

(1) *Polytechnisches Journal*, 1867, t. CLXXXII, p. 159.

bière, tel va être, ainsi que nous l'avons déjà dit, l'objet de la seconde partie de cette étude.

La substance amère ne saurait être ajoutée à la bière en quantité arbitraire, sous peine de lui communiquer un goût désagréable ou, du moins, différent de celui d'une bière de bonne qualité. De là un second problème que je me suis posé, c'est de savoir si l'on ne pourrait démontrer aussi la présence de ces faibles doses de matières étrangères.

Voici la manière dont j'ai organisé les expériences :

On pesa 10 grammes des diverses substances, à l'exception de l'aloès, dont on ne prit que 2 grammes; quelques-unes d'entre elles, comme la *quassia cetraria*, furent bouillies avec 2 litres d'eau de puits; d'autres furent extraites seulement par l'eau bouillante. Le liquide filtré était pour toutes de 1 litre.

Ces matières ne furent pas toutes recherchées à l'état de mélange avec la bière; l'*erythrea centaurium*, le *daphne mezereum*, la gentiane, ne firent pas l'objet de ces expériences, parce que ces plantes sont rarement employées à la falsification de la bière. D'ailleurs, en supposant même qu'elles y fussent mêlées, les résultats de leur dosage dans la bière ne pourraient différer beaucoup de ceux que fournissent les extraits aqueux, comme on est autorisé à l'admettre par l'analogie de ce qui a lieu pour les autres amers.

QUASSIA.

Le résidu de la décoction aqueuse, agitée avec du pétrole, était faible, amorphe, gris, un peu amer, presque indifférent à l'acide sulfurique.

Le résidu de la benzine était assez considérable, gris jaunâtre, très-amer, avec un arrière-goût particulier, insoluble dans l'éther anhydre. L'acide tannique donna un précipité dans la solution aqueuse chaude ; le chlorure de mercure ne produisit point de réaction dans la solution aqueuse, mais donna un précipité blanc, épais, avec la solution dans l'alcool absolu, ce qui semblait être dû à l'eau du réactif (car la substance est beaucoup moins soluble dans l'alcool mélangé d'eau que dans l'alcool absolu). Avec l'acide sulfurique concentré, il y eut coloration en brun rouge, puis en brun foncé ; même réaction avec l'acide molybdosulfurique.

Tous les autres réactifs, que j'ai employés pour la recherche d'autres substances amères, se comportèrent d'une manière indifférente.

Le résidu du chloroforme fut plus considérable, plus jaune, amorphe et insoluble dans l'éther pur ; il était peu amer, mais il avait, comme les précédents, un arrière-goût particulier. Les réactions étaient aussi les mêmes que pour les autres résidus, ce qui prouve qu'une partie seulement de la substance amère passe dans la benzine et que le reste est absorbé par le chloroforme.

Les résidus du liquide alcalin étaient peu considérables et presque pas amers.

La bière mélangée avec du quassia donna presque les mêmes résultats que la décoction aqueuse seule; la seule différence consistait en ce que les résidus de la liqueur qui n'a pas été rendue alcaline étaient plus volumineux et d'une couleur plus foncée. Celui de la benzine se dissolvait presque entièrement dans l'éther et contenait toute la substance amère du quassia ; cette dernière a donc été absorbée ensemble avec l'amer du houblon, car, en l'absence de ce dernier, elle est insoluble dans l'éther.

On peut reconnaître le quassia dans une bouteille de bière qui ne contiendrait que la partie soluble de 1 gramme de cette substance.

ABSINTHE.

Le pétrole donna un résidu faible, ayant d'abord une consistance oléagineuse, mais durcissant ensuite ; goût peu amer et pas de réactions caractéristiques.

Le résidu de la benzine était abondant, vert, amorphe, amer, avec un arrière-goût particulier, presque complétement soluble dans l'éther. Sa solution aqueuse donna, avec l'acide tannique, un précipité blanc ; l'acide sulfurique et molybdosulfurique la colorèrent en brun, puis en bleu violet. Les autres réactifs lui furent indifférents.

Le résidu du chloroforme était assez considérable, vert jaunâtre, amorphe, d'un goût amer particulier, et réagissait comme les précédents.

Les résidus obtenus après l'agitation avec des solutions alcalines étaient faibles, pas amers et sans réactions spéciales.

Les résultats fournis par la bière préparée avec de l'absinthe ne se distinguaient de ceux des extraits que par ce que les résidus étaient plus volumineux ; celui du pétrole était jaune grisâtre, celui de la benzine jaune et celui du chloroforme jaune foncé ; ces deux derniers n'étaient que partiellement solubles dans l'éther ; l'extrait éthéré contenait la substance amère de l'absinthe.

L'amer de l'absinthe peut encore être reconnu lorsqu'il en a été employé 1 gramme pour une bouteille de bière.

TRÈFLE.

Le résidu du pétrole était faible, gris, amorphe, un peu amer, d'une odeur particulière ; l'acide sulfurique le colorait en un beau rouge, passant au violet vers les bords du vase. Avec l'acide molybdosulfurique, la coloration était brun sale ; l'acide tannique produisait un léger trouble.

Le résidu de la benzine était abondant, vert, amorphe, amer, insoluble dans l'éther anhydre ; léger trouble avec l'acide tannique. Dans l'acide chlorhydrique, il se dissolvait avec une couleur brune ; cette solution, chauffée, répandait une odeur particulière (rappelant la ménianthine) et se troublait au froid. La même odeur apparaissait lorsqu'on chauffait le résidu avec de l'acide sulfurique étendu, le liquide se troublait aussi et il se séparait des gouttelettes oléagineuses. Il réduisait la solution ammoniacale d'argent.

Le résidu du chloroforme était également abondant, vert, amorphe, amer, insoluble dans l'éther pur et doué d'une odeur particulière. L'acide tannique donnait un précipité blanc ; l'acide sulfurique concentré le colorait en jaune brun, puis en noir, mais non en violet.

Chauffé avec de l'acide sulfurique étendu, il répandait une odeur de ménianthe encore plus forte que celle du résidu de la benzine.

Les liquides alcalins donnèrent des résidus très-faibles, presque pas amers et sans réactions particulières.

Les résidus de la bière mélangée de trèfle étaient jaunes, celui de la benzine presque complétement soluble dans l'éther et la substance amère (la ménianthine) était absorbée par l'éther. Le résidu du chloroforme n'était que partiellement soluble dans l'éther, qui en absorbait aussi la substance amère.

L'amer de trèfle peut facilement se reconnaître lorsqu'il a été employé 5 grammes de feuilles de cette plante pour une bouteille de bière, ce qui n'y produit qu'une amertume à peine sensible.

LÉDIER DES MARAIS (*Ledum palustre*).

Le résidu du pétrole, agité avec la décoction de ce végétal, était faible, gris, amorphe, peu amer, avait une odeur de mauvaise eau-de-vie, était coloré par l'acide sulfurique d'abord en brun rouge, puis en brun foncé, et, par l'acide molybdosulfurique, en brun sale ; l'huile éthérée de la plante ne put donc pas ici être démontrée.

Le résidu de la benzine était abondant, vert, amorphe, amer. Il ne donna aucune réaction avec le tannin ; l'acide sulfurique concentré produisit une coloration brune qui passa ensuite au brun noir. Le chauffage avec de l'acide sulfurique étendu ne donna aucun résultat.

Le chloroforme fournit un résidu assez volumineux, verdâtre, amorphe, amer, qui ne se troublait pas par l'acide tannique et qui était coloré d'abord en brun rouge, puis en brun noir par l'acide sulfurique, et en brun jaune et en brun foncé par l'acide molybdosulfurique.

L'agitation alcaline donna des résidus très-faibles, presque pas amers et sans réactions caractéristiques.

Ceci prouve que les résultats obtenus ne suffisent pas pour découvrir cette substance amère. Ceux des expériences faites avec la bière mêlée de cette même substance ne furent pas plus satisfaisants.

CNICUS BENEDICTUS.

Le résidu du pétrole était faible, gris, amorphe, non amer. L'acide sulfurique le colorait légèrement en jaune, puis en brun rouge. Il n'y eut rien avec l'acide molybdosulfurique.

Le résidu de la benzine était assez abondant, vert, amorphe, amer, soluble partiellement dans l'éther anhydre ; la partie insoluble donna seule la réaction dont il sera question tout à

l'heure. Coloration rouge de sang, puis rouge brun, par l'acide sulfurique concentré et par l'acide molybdosulfurique.

Dans l'acide chlorhydrique, il se dissolvait avec une couleur verdâtre ; à la chaleur, la solution devenait brune, trouble, et formait des gouttelettes huileuses. Exposé aux vapeurs d'acide chlorhydrique, le résidu se colorait en rouge de sang, puis passait au brun.

Le résidu du chloroforme ne se distinguait du précédent que par sa quantité plus considérable et par sa saveur moins amère.

Les agitations alcalines étaient faibles et ne présentaient rien de particulier.

Les résidus de la bière mélangée de *cnicus benedictus* étaient considérables, jaunes, amorphes, réagissaient comme les résidus précédents, à l'exception de celui de la benzine qui se dissolvait presque complétement dans l'éther.

CETRARIA ISLANDICA.

La décoction de ce lichen, agitée avec du pétrole, de la benzine et du chloroforme, ne donna presque pas de résidus, c'est-à-dire rien qui pût révéler la substance amère de cette plante, l'acide cétrarique.

ERYTHRÆA CENTAURIUM.

Résidu du pétrole faible et pas amer.

Celui de la benzine assez considérable, vert, amorphe, légèrement amer, presque entièrement soluble dans l'éther, précipitable par l'acide tannique, coloré en brun par les acides sulfurique et molybdosulfurique. L'acide chlorhydrique le dissolvait avec coloration verte ; la solution devenait brune et trouble sous l'influence de la chaleur.

Le résidu du chloroforme était d'un volume considérable, jaune, amorphe, très-amer, facilement soluble dans l'alcool à 96 centièmes, et, en grande partie, dans l'éther. La partie soluble donnait avec le tannin un précipité blanc et réduisait la solution ammoniacale d'argent. Avec l'acide chlorhydrique, même réaction que plus haut.

DAPHNE MEZEREUM.

Le résidu du pétrole était faible, point amer et n'irritait pas la peau.

Le résidu de la benzine était peu abondant, vert, cristallisé en aiguilles fines, amer, insoluble dans l'éther, coloré en jaune par une solution de potasse, en brun par la chaleur. Chauffé avec de l'eau de baryte, il devenait plus foncé et trouble. Pas de réaction avec le chlorure de fer.

Le résidu du chloroforme, assez considérable, était jaune, amorphe, sans saveur amère. Dissous dans la benzine, il s'en séparait, par l'évaporation à froid, en masse cristalline. Précipité blanc avec le tannin ; le reste comme pour le résidu de la benzine.

GENTIANE.

Presque pas de résidu avec le pétrole.

La benzine en donna un assez considérable, qui était vert, amorphe, franchement amer, soluble dans l'éther, se comportant avec la potasse, l'eau de baryte et le chlorure de fer comme le *daphne mezereum*. Coloration brune avec l'acide sulfurique, pas de précipité avec le tannin.

Le résidu du chloroforme, assez volumineux, jaune, amorphe, amer, partiellement soluble dans l'éther. Pas de précipité avec le tannin. Rien de particulier avec l'acide sulfurique ; avec l'acide molybdosulfurique, coloration brune passant au noir. Dans l'acide oxalique, il se dissolvait avec une coloration rouge brun.

Outre les substances amères mentionnées dans ce qui précède, Dragendorff en a trouvé encore d'autres qui sont également employées pour la falsification de la bière. Nous allons les énumérer :

Substances amères non alcaloïdes : Acide picrique, salicine, colocinthine, picrotoxine, capsicine.

Substances alcaloïdes : Strychnine, atropine, hyoscyamine, alcaloïdes d'opium.

Mes propres observations n'ont porté que sur les coloquintes et les coques du Levant.

J'ai pu constater la présence de la colocinthine dans une bière où elle avait été mêlée, à

l'état d'extrait, dans la proportion de $^1/_2$ gramme de coloquinte pour une bouteille de bière. En quantité moindre, cependant, elle ne pouvait être décelée.

Dans une bouteille de bière à laquelle avait été ajouté un extrait de 10 grammes de coques du Levant dans deux verres d'eau, on a pu obtenir, dans le résidu, des cristaux de picrotoxine.

Pour que le lecteur puisse facilement embrasser l'ensemble des résultats obtenus par Dragendorff et par moi, je les présente ici rangés en tableau.

A. — Agitation en solution saline.

I. *Résidu de l'essence de pétrole.*

1. Cristallin, jaunâtre, difficilement volatile. La solution reste jaune ; chauffée, elle est colorée en rouge sang par le cyanure de potassium et par la solution de potasse. Ce résidu colore la laine en jaune. [Acide picrique.]
2. Amorphe, blanc, d'une saveur forte et rougissant la peau. [Capricine.]

II. *Résidu de la benzine.*

1. Cristallin.
   - *a.* Non amer, coloré en rouge pourpré par la potasse. [Aloétine.]
   - *b.* Amer, coloré en jaune par la potasse, en brun par la chaleur. [Daphnine.]
2. Amorphe.
   - *a.* Coloré en rouge par l'acide sulfurique ; précipité par l'acide tannique. [Quassiine.]
   - *b.* Dégageant, par le chauffage avec de l'acide sulfurique, une odeur d'essence de ménianthe, se troublant en même temps et formant des gouttelettes huileuses. [Ménianthine.]
   - *c.* Coloré en rouge sang par l'acide sulfurique, se dissolvant dans l'acide chlorhydrique avec une couleur verdâtre ; devenant brun trouble et formant des gouttelettes huileuses lorsqu'on l'échauffe. [Cnicine.]
   - *d.* Solution brune, puis bleu violet, par l'acide sulfurique et l'acide molybdosulfurique. [Absinthine.]
   - *e.* Solution rouge dans l'acide sulfurique, rouge cerise dans l'acide molybdosulfurique ; précipité blanc jaunâtre par l'acide tannique. [Colocinthine.]
   - . Coloré en brun par l'acide sulfurique. Solution verdâtre dans l'acide chlorhydrique ; le liquide chauffé devient brun et trouble. [Érithrocentaurine.]
   - *g.* Coloré en brun par l'acide sulfurique ; coloré en jaune par la potasse, mais brunissant par l'exposition à la chaleur. Pas de précipité avec le tannin. Coloration rouge par l'acide azotique de 1.42. [Amer de gentiane et un reste possible de capsicine.]

III. *Résidu du chloroforme.*

1. Cristallin.
   - *a.* Réaction non alcaline. Solution dans l'acide sulfurique avec une belle couleur jaune. Coloration rouge brique par le mélange avec l'acide chlorhydrique suivi de l'humectation avec de l'acide sulfurique, puis de l'addition d'une solution de soude concentrée. [Picrotoxine.]
   - *b.* Réaction alcaloïde. [Alcaloïdes de l'opium.]
2. Amorphe.
   - *a.* Non amer. Coloration pourpre par la potasse. [Reste de l'aloétine.]
   - *b.* Amer. Coloré en jaune par la potasse. Cristallisable par la dissolution dans la benzine et l'évaporation à froid. [Reste de la daphnine.]
   - *c.* Insoluble dans l'éther.
     - α. Coloration en rouge brun par l'acide sulfurique ; précipité par le tannin. [Reste de la quassiine.]
     - β. Chauffé avec l'acide sulfurique étendu, le liquide dégage une odeur de ménianthe, se trouble et sépare des gouttes huileuses. [La plus grande partie, de la ménianthe.]
     - γ. Coloré par l'acide sulfurique en rouge sang, puis en rouge brun. Solution ver-

dâtre dans l'acide chlorhydrique ; le liquide, chauffé, devient brun, trouble, et produit des gouttes huileuses. [Reste de la cnicine.]

f. Soluble dans l'éther.

α. Solution brune, puis bleu violet dans l'acide sulfurique et dans l'acide molybdosulfurique. [Reste de l'absinthine.]

β. Solution rouge dans l'acide sulfurique, rouge cerise dans l'acide molybdosulfurique ; précipité blanc jaunâtre par l'acide tannique. [Reste de la colocinthine.]

γ. Coloration brune par l'acide sulfurique. Solution verdâtre dans l'acide chlorhydrique ; le liquide, chauffé, devient brun trouble et forme des gouttes huileuses. [La plus grande partie, de l'érythro centaurine.

B. — Agitation en solution ammoniacale.

I. *Résidu de la benzine.*

Il est cristallin.

1. Il dilate la pupille.

a. Le chlorure de platine ne précipite pas dans la solution aqueuse ; la solution dans l'acide sulfurique répand une odeur particulière lorsqu'on la chauffe. [Atropine.]

b. Précipité par le chlorure de platine employé exactement en quantité nécessaire. [Hyoscyamine.]

2. Ne dilate pas la pupille.

La solution dans l'acide sulfurique bleuit par l'oxyde cérique. [Strychnine.]

II. *Résidu du chloroforme.*

1. Solution incolore dans l'acide sulfurique, à froid.

a. La solution se colore peu à la chaleur, et, après le refroidissement, elle est bleuie par l'acide azotique. Le chlorure de fer bleuit le résidu ; l'acide molybdosulfurique le dissout instantanément avec une couleur violette. [Morphine.]

b. La solution devient bleu violet par la chaleur. [Papavérine.]

2. L'acide sulfurique donne une solution d'un brun grisâtre, qui devient rouge sang lorsqu'elle est chauffée. [Narcéine.]

III. *Résidu de l'alcool amylique.*

(On n'agite avec cet alcool que lorsqu'on soupçonne la présence de salicine.)

L'acide sulfurique dissout le résidu instantanément avec une couleur rouge pur. Lorsqu'on le chauffe avec de l'acide sulfurique et du bichromate de potasse, il dégage une odeur d'acide silicilique. [Salicine.]

Par ce tableau, on voit que beaucoup des matières que l'on recherche dans la bière peuvent être obtenues à l'aide d'excipients différents, car leur réaction se manifeste aussi bien par l'évaporation après l'agitation avec les uns ou les autres de ces dissolvants. Il est possible que si l'on répétait un certain nombre de fois l'agitation avec la benzine, toute la matière amère que l'on cherche serait entièrement absorbée par ce liquide, de manière à ne plus rien laisser pour l'absorption par le chloroforme, ce qui serait très-important pour les cas de petites quantités de matières amères.

Mais en considérant que les matières recherchées par moi ne sont pas employées ordinairement en quantités aussi petites, et qu'à cause de la solubilité dans l'éther, qui ne peut être utilisée pour la benzine, la distinction entre certaines substances, principalement entre la cnicine et l'érythrocentaurine, est plus facile à établir dans les résidus du chloroforme, on comprendra qu'il n'est bon de répéter l'agitation que dans les cas où, une falsification étant soupçonnée, les ingrédients employés sont en quantité trop faible pour pouvoir être décelés par leurs réactions.

L'ANTHRACÈNE ET L'ALIZARINE ARTIFICIELLE.

Conférence faite à la *Society of arts* (de Londres)

Par M. Frederick Versmann, Ph. D.

(Traduit de l'anglais pour le *Moniteur scientifique*, par M. Auguste Guerout.)

C'est en 1832 que l'anthracène fut retiré pour la première fois du goudron de houille par deux grands chimistes français, Dumas et Laurent. Ils le préparèrent en exposant à un froid intense la matière huileuse qu'avait fournie comme dernier produit la distillation du goudron, et ils obtinrent ainsi un dépôt cristallin qui, isolé d'abord par expression et lavage à l'alcool, fut ensuite purifié au moyen d'une série de distillations, de cristallisations et de sublimations successives. Dumas et Laurent assignèrent à ce corps la formule $C^{15}H^{12}$, et comme cette formule est égale à une fois et demie celle de la naphtaline $C^{10}H^{8}$, ils donnèrent à la nouvelle substance le nom de paranaphtaline. Mais la composition chimique même de ce corps et son point de fusion peu élevé (180° centigrades) prouvent suffisamment que les deux chimistes français ont eu entre les mains un mélange d'hydrocarbures et non un composé chimique défini.

Plus tard, Laurent reprit l'étude de ce corps et prépara quelques-uns de ses dérivés ; mais, ainsi que le fait remarquer le professeur Kopp, dans le long mémoire qu'il a publié dans le *Moniteur scientifique*, sous ce titre : L'anthracène et ses dérivés, Laurent n'a évidemment eu à sa disposition que de très-petites quantités de ce mélange d'hydrocarbures ; il lui était donc impossible de déterminer la véritable nature de cette substance, à laquelle il donna le nom *d'anthracène*.

Il est maintenant généralement admis que le corps étudié par Dumas et Laurent n'était pas pur et que la formule qu'ils lui ont donnée est inexacte ; aussi avons-nous été fort surpris de voir que, dans leur *Traité des dérivés de la houille*, publié l'année dernière, MM. Girard et de Laire ont reproduit avec une étrange ténacité les anciennes erreurs des deux chimistes dont nous venons de parler ; ils considèrent la paranaphtaline comme un composé bien défini ayant pour formule $C^{15}H^{12}$, et cela sans avoir à citer aucun fait nouveau qui vienne à l'appui de leur opinion. Au contraire, ils avouent que ce corps est peu connu, que les recherches dont il a été l'objet sont très-anciennes et ont été faites très-probablement non pas avec un produit pur, mais avec un mélange de paranaphtaline et d'anthracène.

En 1857, Fritsche décrivit un hydrocarbure retiré du goudron de houille et présentant beaucoup de ressemblance avec l'anthracène de Laurent ; mais ce nouveau corps avait pour point de fusion 210 à 212° centigrades, et pour formule $C^{14}H^{10}$.

En 1862, Anderson publia des recherches très-étendues sur les hydrocarbures peu volatils du goudron de houille ; il parvint à préparer l'anthracène à l'état de pureté et obtint un grand nombre de ses dérivés les plus importants, entre autres l'oxanthracène ou anthraquinone, déjà obtenu d'ailleurs par Laurent. Anderson conserva à ce corps le nom d'anthracène que lui avait donné Laurent, mais il admit la formule et le point de fusion déterminés par Fritsche.

Jusque-là, l'anthracène avait été préparé uniquement à l'aide du goudron de houille; mais, en 1866, Limprecht démontra qu'on pouvait le produire en faisant réagir en vase clos, à la température de 180° centigrades, l'eau sur le chlorure de benzyle. La même année, Berthelot publia ses premières recherches sur l'action de la chaleur sur les hydrocarbures, ainsi que sur leur origine, leurs propriétés et leur composition. Il montra dans quelles circonstances l'anthracène se produit par l'action de la chaleur sur quelques-uns des hydrocarbures les plus simples, et il fit voir qu'on obtient ce corps en faisant passer dans un tube chauffé au rouge, soit du toluène, soit un mélange de benzine et de styrène, ou de benzine et d'éthylène.

Les résultats obtenus par Limprecht et Berthelot ne présentent encore à l'heure qu'il est qu'un intérêt théorique, et il ne semble pas qu'ils puissent devenir le germe d'aucune appli-

cation industrielle. Berthelot a aussi décrit la préparation de l'anthracène au moyen du goudron, ainsi que sa purification et ses propriétés, et ses recherches ont confirmé les résultats obtenus par Anderson.

Tous ces travaux n'avaient qu'un caractère purement scientifique; mais, en 1868, deux chimistes allemands, MM. Græbe et Liebermann, réussirent à réduire l'alizarine de la garance et à en retirer un hydrocarbure présentant toutes les propriétés de l'anthracène d'Anderson.

Ce fut là le point de départ d'une des plus grandes révolutions qui se soient produites dans l'industrie chimique, car une fois que l'on eut réussi à préparer l'anthracène au moyen de l'alizarine, il devint relativement facile de convertir à son tour l'anthracène en alizarine, et l'on acquit ainsi la possibilité de reproduire artificiellement une des matières colorantes naturelles les plus importantes et les plus anciennement connues.

En Allemagne, plusieurs fabricants de couleur d'aniline se mirent immédiatement, avec plus ou moins de succès, à chercher la solution de ce problème, et bien qu'il y ait à peine cinq ans que fut faite la première expérience de laboratoire, nous voyons aujourd'hui un grand nombre d'usines importantes produire de grandes quantités de cette matière colorante artificielle. Dans cette fabrication, la question capitale était d'abord la production de l'anthracène en quantité suffisante.

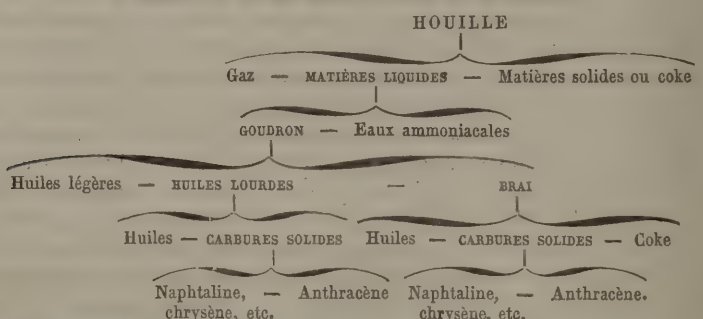
On a peine à se figurer qu'une matière presque inconnue et sans la moindre valeur commerciale puisse d'un jour à l'autre devenir un produit des plus recherchés et d'une grande valeur. Ce fut pourtant ce qui eut lieu pour l'anthracène : il devint tout d'un coup plus important que tous les autres produits de la distillation du goudron. L'application de la benzine et de ses homologues à la fabrication des couleurs d'aniline avait déjà, il est vrai, donné à cette série de carbures une importance inespérée, mais leur valeur devint presque insignifiante en comparaison de celle qu'a prise ainsi subitement l'anthracène.

Avant d'essayer de décrire la fabrication de l'anthracène, on nous permettra de faire quelques pas en arrière et d'appeler un instant l'attention sur la formation du goudron d'où on l'extrait.

Tout le monde sait que le goudron est un des produits accessoires de la fabrication du gaz d'éclairage. Dans cette fabrication, le charbon de terre, chauffé au rouge dans des cornues, se décompose en une série de produits volatils et non volatils; ces derniers restent dans les cornues et forment ce que l'on appelle le coke, tandis que les produits volatils, enlevés par un aspirateur, traversent un tuyau de dégagement, puis arrivent dans des condensateurs. Là les vapeurs se condensent sous forme liquide et les gaz permanents, après avoir traversé encore une série d'appareils épurateurs, se rendent dans les gazomètres. Les produits liquides ainsi obtenus forment deux couches, l'une est du goudron, l'autre de l'eau ammoniacale; on les sépare par décantation.

Le tableau suivant présente l'ensemble des différents produits de la distillation de la houille. Nous ferons remarquer que nous n'avons pas eu l'intention de donner une liste complète des différents corps résultant de cette opération, mais que nous les avons réunis en aussi peu de groupes que possible, et en nous plaçant surtout au point de vue de l'extraction de l'anthracène.

Produits de la distillation sèche de la houille :



Nous avons déjà dit que la distillation sèche du charbon de terre donne des produits so-

lides, liquides et gazeux. Laissant de côté les produits solides et gazeux, nous trouvons que les produits liquides peuvent se diviser en goudron et en eau contenant beaucoup d'ammoniaque, et qui, pour cette raison, porte le nom d'eau ammoniacale. Soumis à la distillation fractionnée, le goudron produit des huiles légères, des huiles lourdes et du brai. Ces huiles contiennent plusieurs séries de carbures liquides dont la plus importante est la série de la benzine, une série de bases azotées dont l'aniline est le type, une série d'acides dont le plus important est l'acide phénique, et, enfin, une série de carbures solides à la tête desquels se place l'anthracène.

Peut-être devrions-nous donner une liste complète de tous ces corps ; mais leur nombre est si grand (plus de soixante) que nous nous bornerons à mentionner les carbures solides comme les seuls qui se rattachent directement à notre sujet. Nous aurons d'ailleurs à les prendre en considération quand nous parlerons des impuretés qui accompagnent l'anthracène.

En se reportant au tableau précédent, on remarquera que nous y avons divisé le brai en produits qui finissent aussi par donner de l'anthracène ; cette subdivision se rapporte à un procédé secondaire dont nous traiterons séparément.

A première vue, la fabrication de l'anthracène paraît extrêmement simple, et c'est malheureusement l'opinion d'un grand nombre de distillateurs de goudron, ce qui explique pourquoi l'anthracène du commerce est souvent de si mauvaise qualité.

On se contente de distiller le goudron comme à l'ordinaire, on met de côté les derniers 10 ou 15 pour 100 des produits de la distillation, et on les laisse reposer pendant plusieurs semaines. Il se forme alors un dépôt cristallin de carbures solides, on sépare ce dépôt autant que possible de l'huile adhérente à l'aide de moyens mécaniques tels que la filtration, l'expression, etc., et on vend le résidu plus ou moins sec et plus ou moins impur comme anthracène brut.

Il n'y a pas de doute que c'est ainsi que l'opération devrait être commencée, mais il faudrait la pousser plus loin, de façon à obtenir un produit qui puisse servir sans nouvelle purification à la fabrication de l'alizarine, c'est-à-dire un produit contenant au moins 75 ou 80 pour 100 d'anthracène pur.

Il est vrai que, dans les premiers temps que l'on fabriquait de l'anthracène, et il n'y a que quatre ans de cela, les fabricants d'alizarine acceptaient toutes les qualités d'anthracène, parce que l'avenir de la nouvelle matière colorante reposait sur la possibilité d'obtenir de grandes quantités de ce corps jusqu'alors inconnu. A cette époque, le fabricant d'alizarine achetait ce qu'il pouvait trouver, souvent peut-être sans connaître lui-même la valeur de ce qu'il achetait ; mais il est évident qu'il le faisait contre sa volonté et uniquement par nécessité, comme le montrent clairement quelques remarques du docteur Gessert, un des premiers et des plus heureux fabricants d'alizarine. Il y a trois ans, cet industriel s'exprimait ainsi :

« Il est regrettable que les distillateurs de goudron n'apportent pas plus de soin à la fabrication de l'anthracène commercial. Le fabricant d'alizarine n'a pas à sa disposition les appareils nécessaires pour purifier l'anthracène brut, et lorsqu'il est obligé de le faire, il perd beaucoup de temps et obtient en outre des résidus huileux qu'il ne peut utiliser en aucune façon. »

« Les distillateurs de goudron, au contraire, peuvent toujours utiliser ces produits secondaires en les mélangeant à leurs autres huiles ; ils devraient apporter le plus grand soin dans l'expression des gâteaux d'anthracène, se servir pour cela de presses hydrauliques puissantes, et opérer d'abord à froid, puis à chaud. Ainsi préparé, l'anthracène brut peut être aisément pulvérisé et tamisé, et lorsqu'il est dans cet état de division, il est facile de le laver avec de l'essence de pétrole (point d'ébullition, de 70 à 90° centigrades), puis de le sécher de nouveau en le comprimant fortement. »

« Le prix de l'anthracène brut, de bonne qualité, est assez élevé pour engager les distillateurs à étudier la fabrication de ce produit et à y apporter tous leurs soins. »

Ces remarques, écrites il y a trois ans, sont encore justes aujourd'hui. Bien peu de distillateurs comprennent quel avantage il y a à purifier leurs produits bruts et à livrer ainsi au commerce de l'anthracène de meilleure qualité. Il est vrai aussi que, maintenant que la question de production en grande quantité est résolue, les fabricants d'alizarine sont peu en-

clins à acheter des produits pauvres en anthracène, et que l'on voit surgir une nouvelle classe de fabricants, les raffineurs d'anthracène, qui achètent l'anthracène brut et livrent aux consommateurs des produits aussi purs que cela est nécessaire. Il y a en Allemagne plusieurs de ces raffineurs et il y en a au moins un en Angleterre; et le fait même que cette purification peut être entreprise avec succès et faire l'objet d'une industrie à part vient démontrer victorieusement ce que nous avons dit plus haut, à savoir : que les distillateurs auraient avantage à raffiner leurs produits bruts.

Il ne faudrait pas croire cependant que nous nous fassions illusion sur les difficultés de cette industrie ; au contraire, nous désirons vivement les faire connaître et exprimer notre conviction que toute cette fabrication doit être considérée bien moins comme une opération mécanique que comme un procédé chimique qui ne peut donner des résultats satisfaisants que sous la surveillance constante d'un habile chimiste.

Lorsque, en effet, on a isolé le premier produit brut, quelle est d'abord la question à résoudre? N'est-ce pas de séparer le corps que l'on veut produire d'avec un certain nombre d'autres substances présentant les mêmes propriétés physiques? Une telle séparation peut-elle être effectuée, principalement quand on opère sur une grande échelle, sans une profonde connaissance de tous ces différents corps? Certainement non, et, de plus, la production du premier produit brut lui-même devrait reposer sur des principes scientifiques, car il est très-probable que la plus grande partie de ces carbures n'existent pas tout formés dans le goudron, mais sont le produit de la décomposition par la chaleur de composés plus simples. S'il en est ainsi, l'étude de l'action de la chaleur dans diverses circonstances ne sera-t-elle pas de la plus haute importance et ne devra-t-elle pas conduire aux résultats les plus pratiques? Nous n'ignorons pas que, pour le distillateur de goudron, la partie mécanique de son industrie est de la plus grande importance; que, par exemple, il doit veiller avec soin à la bonne disposition de ses appareils, au transport économique de ses matériaux d'une partie de l'usine à l'autre, etc.....; mais pour qu'il puisse tirer de ses opérations tout le bénéfice possible, il faut aussi qu'il se guide sur les résultats fournis par les recherches chimiques.

En présence de l'importance commerciale acquise par l'anthracène, il était naturel qu'on fît de ce corps une étude approfondie. Aussi a-t-on, dans ces dernières années et principalement en Allemagne, publié d'importantes recherches sur presque tous les carbures solides du goudron. Précédemment, Berthelot avait isolé et décrit un certain nombre de ces corps; mais, sans doute, il n'avait pas eu à sa disposition des substances assez pures ou en assez grande quantité, car les travaux plus récents et principalement ceux de Græbe et Liebermann ont quelque peu modifié ses conclusions.

Le tableau suivant donne, dans l'état actuel de nos connaissances, la liste de ces carbures avec leurs formules et leurs propriétés physiques.

Carbures solides.

NOMS	FORMULE	POINT DE FUSION	POINT D'ÉBULLITION
Naphtaline	$C^{10}H^{8}$	79° centigrades.	220° centigrades.
Acénaphtène	$C^{12}H^{10}$	100° —	285° —
Fluorène	»	113° —	305° —
Phénanthrène	$C^{14}H^{10}$	110° —	340° —
Anthracène	$C^{14}H^{10}$	213° —	360° —
Pyrène	$C^{16}H^{10}$	180° —	»
Chrysène	$C^{18}H^{12}$	248° —	360° centigrades.
Rétène	$C^{18}H^{18}$	95° —	400° —
Benzérythrène	»	»	»

L'anthracène du commerce contient des quantités variables de tous ces composés et leur séparation devient très-difficile. La première condition à remplir est de débarrasser d'abord le produit brut autant que possible des matières huileuses qu'il renferme ; ces matières hui-

leuses sont en effet presque le meilleur dissolvant de tous ces carbures, y compris l'anthracène. Cette propriété est mise en évidence par ce fait que, quand le dépôt cristallin s'est formé dans l'huile, il suffit d'une légère élévation de température pour qu'il se dissolve de nouveau. Si donc on venait à traiter par un dissolvant de l'anthracène brut contenant beaucoup de matières huileuses, l'action combinée de l'huile et du dissolvant enlèverait beaucoup plus d'anthracène que le dissolvant seul. Cette remarque est applicable aux analyses faites au moyen de l'alcool et du sulfure de carbone; les échantillons qui contiennent des huiles lourdes donnent toujours à l'analyse un chiffre inférieur à ceux qui ont été bien exprimés.

Il serait inutile d'essayer de donner les caractères distinctifs de ces carbures solides, car, à l'exception du premier et du dernier, ils sont extrêmement semblables les uns aux autres, et il est très-difficile de les séparer quantitativement. Il n'y a, entre l'action dissolvante exercée sur ces corps par l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, la benzine, le pétrole et autres dissolvants, que des différences de plus ou de moins. Les acides nitrique et sulfurique, le chlore et le brome, donnent des produits d'addition ou de substitution tout à fait analogues.

Quand on verse dans les solutions de ces carbures de l'acide picrique, on obtient une série de précipités dont la couleur varie depuis le jaune et l'orangé jusqu'au rouge sang foncé, mais qui sont si peu stables qu'un excès du dissolvant, l'alcool, par exemple, met de nouveau l'acide en liberté. Les produits d'oxydation que fournissent ces carbures présentent également la plus grande analogie. La naphtaline est assez facile à isoler; tous les liquides dont nous avons parlé la dissolvent très-aisément; elle fond et distille à une température assez basse, et même la vapeur d'eau l'entraîne facilement. On peut donc ainsi arriver à la purifier. Ce corps se forme pendant la fabrication du gaz d'éclairage, et le courant de gaz en emporte des quantités notables. S'il vient à se produire un refroidissement, il se condense dans les tuyaux au point de les obstruer, ce qui devient très-préjudiciable pour le fabricant de gaz, spécialement parce que la condensaiion de la naphtaline diminuer le pouvoir éclairant du gaz.

La benzérythrène, qui figure la dernière dans le tableau précédent, est très-peu connue et a à peine été étudiée; c'est le dernier produit de la distillation du brai, et cette circonstance permet de l'isoler facilement; c'est une substance d'aspect résineux. Lorsque presque toute l'huile, chargée de carbures, a passé à la distillation, on voit paraître ce produit sous forme de vapeur rouge poudreuse. Exposé à la lumière, il perd bientôt cette belle couleur et passe au brun.

MM. Græbe et Caro ont encore retiré de l'anthracène brut une autre substance à laquelle ils ont donné le nom d'acridine $C^{12}H^9Az$. Comme le montre sa formule, c'est une base azotée; elle se distingue par son action irritante très-marquée sur la peau et les muqueuses. La moindre particule que l'on en respire produit des éternuements violents. Quoique ce corps ne se trouve dans l'anthracène qu'en très-faible quantité, elle est souvent des plus gênantes pour les ouvriers.

Revenons maintenant au point du procédé de distillation où les produits se trouvent séparés en huile et en brai. Sachant que l'anthracène passe dans les derniers moments de l'opération, il était naturel de supposer qu'il en restait dans le brai et que l'on pourrait encore en extraire de cette substance en poussant plus loin ou recommençant l'opération. On a proposé beaucoup de procédés pour obtenir l'anthracène de cette manière, sans cependant détruire le brai ni le transformer en coke; mais toutes ces méthodes semblent avoir été proposées sans avoir été préalablement contrôlées par l'expérience.

Le professeur Kopp, dont nous avons déja parlé plus haut, a, croyons-nous, été le premier à proposer de fondre le brai dans un appareil convenable et d'en chasser les vapeurs d'anthracène au moyen de vapeur d'eau ou d'air surchauffés. On sait bien cependant ce qui doit se produire dans ce cas; la moindre trace d'eau est un grand inconvénient dans la distillation du goudron; elle fait mousser le liquide et le fait passer dans les appareils de condensation, et cela se produirait sûrement si on injectait de la vapeur surchauffée dans le brai fondu. Pour ce qui est d'introduire un courant d'air dans la masse fondue, cela aurait un autre inconvénient: on serait sûr de mettre le feu au contenu de l'appareil et de produire

une violente explosion. M. Kopp semble lui-même avoir prévu cette objection, car il recommande de priver l'air de son oxygène en lui faisant traverser des tubes de fer chauffés au rouge et remplis de charbon.

Mais le but de ces opérations est de pouvoir conserver le brai qui reste encore assez fluide pour être retiré de l'appareil à la fin de l'opération.

Feu le professeur Crace-Calvert, qui avait fait d'heureuses applications de la science à l'industrie et qui a le premier, dans cette même salle où nous parlons aujourd'hui, traité le sujet qui nous occupe, exprimait ainsi, à Manchester, son opinion sur ces procédés :

« On a proposé de distiller le brai de façon à en retirer les produits volatils que l'on obtient dans la fabrication du coke ; mais cette opération présenterait beaucoup de difficulté ; en outre, elle serait fort dangereuse et impliquerait une telle dépense que je doute qu'on puisse y avoir recours pour produire commercialement de l'anthracène relativement pur. »

Ces remarques se rapportent, croyons-nous, aux suggestions du professeur Kopp, et, sous ce rapport, elles sont parfaitement justes.

Les registres du Bureau des brevets montrent cependant que, depuis quelques annés, on s'est activement occupé de résoudre ce problème. Le premier brevet a été pris par MM. Brœnner et Gutzkow ; il avait pour but la conversion de l'anthracène en alizarine, mais aussi la production de l'anthracène au moyen du brai, et cela par le procédé que nous venons de décrire, c'est-à-dire en faisant passer un courant de vapeur dans l'appareil distillatoire.

Un autre brevet fut pris subséquemment par M. Henry Fenner et nous-même, et nous sommes les premiers à avoir patenté nettement un procédé pour retirer l'anthracène du brai de goudron, soit comme continuation de la distillation du goudron, soit comme une opération à part ; mais, dans l'un ou l'autre de ces cas, nous poussons la distillation jusqu'à complète transformation du brai en coke. Nous avons aussi, les premiers, mis ce procédé en pratique et obtenu par ce moyen de l'anthracène commercial. Notre brevet, comme tous ceux qui ont quelque valeur, a soulevé un certain nombre de critiques. On a d'abord prétendu que tout le monde l'avait suivi exactement depuis longtemps ; puis on prétendit prouver qu'il était absolument impraticable ; enfin, on affirma qu'il pouvait être mis en pratique, mais sans aucun avantage.

Si l'on considère la différence qu'il y a entre la distillation du goudron et celle du brai, on verra que ces deux opérations doivent donner des résultats un peu différents. Dans le premier cas, l'anthracène se trouve mélangé principalement des carbures qui passent avant lui à la distillation ; dans le second cas, il contient surtout des carbures moins volatils que lui. On avait tout d'abord des préventions contre l'anthracène préparé au moyen du brai, et il y avait là un semblant de raison, car les acheteurs, ne connaissant pas la différence entre les impuretés des deux sortes d'anthracène, ne savaient pas varier le mode de raffinage avec la nature de ces impuretés, et, par conséquent, ne réussissaient pas à convertir en anthraquinone l'anthracène du brai. On est cependant parvenu peu à peu à surmonter ces difficultés ; on a montré péremptoirement que cette sorte d'anthracène, lorsqu'elle est convenablement purifiée, est identique avec celle que l'on extrait du goudron proprement dit, et qu'elle est aussi facile à convertir en anthraquinone et en alizarine.

L'extraction de l'anthracène du brai est une opération des plus importantes, parce qu'elle accroît très-notablement le rendement du goudron en ce produit. Seul, le goudron proprement dit fournit environ $^1/_2$ pour 100 d'anthracène, tandis que, quand on traite à la fois le goudron et le brai, on en obtient au moins 2 pour 100.

L'anthracène brut, retiré du brai, est soumis à un traitement analogue à celui que l'on fait subir à l'anthracène du goudron. On laisse reposer l'huile pendant quelque temps, puis on filtre, on exprime le résidu ; on le traite par des dissolvants convenables et l'on se procure ainsi aisément un produit contenant au moins 70 pour 100 d'anthracène pur.

Le résidu de la cornue est formé de coke exempt de soufre et de phosphore ne renfermant qu'une quantité insignifiante de matières minérales et 90 pour 100 de carbone, et doué d'un pouvoir calorifique considérable. Il n'y a pas besoin de dire qu'il est bien supérieur au coke des cornues à gaz, dans lequel se trouvent réunies toutes les impuretés du charbon de terre.

MM. Clark, Lucas, Caspers, etc., ont pris encore quelques brevets relativement à la fabrication et au raffinage de l'anthracène, mais nous les passerons sous silence.

Aucun des bitumes naturels que l'on connaît jusqu'à présent ne semble pouvoir fournir d'anthracène. Nous avons nous-même essayé les bitumes du Val-de-Travers, de la Trinité et quelques autres, sans pouvoir en retirer aucun des carbures de cette série. Le goudron de houille doit donc être considéré comme la seule matière première de la fabrication de l'anthracène.

Le rendement du goudron en anthracène dépend jusqu'à un certain point de la qualité du charbon de terre qui a servi à le produire et aussi du degré de chaleur auquel ont été portées les cornues. Ainsi on admet généralement que les charbons écossais produisent peu d'anthracène, tandis que ceux du sud du Staffordshire sont riches en ce carbure.

L'anthracène pur cristallise en tables rhomboïdales qui, à 213° centigrades, se fondent en un liquide clair incolore ; il bout vers 360° centigrades. On obtient un produit presque pur en faisant fondre dans une cornue de l'anthracène purifié seulement en partie et faisant passer dans l'appareil un courant d'air rapide. L'anthracène se trouve emporté par le courant et se dépose sous forme d'écailles brillantes. On peut aussi le purifier par sublimation.

Nous avons déterminé la solubilité de l'anthracène pur dans l'alcool de différentes densités, ainsi que dans plusieurs autres réactifs. Nos résultats sont consignés dans le tableau suivant :

	ANTHRACÈNE pour 100 à 15° centigrades.			ANTHRACÈNE pour 100 à 15° centigrades.	
	EN VOLUME.	EN POIDS.		EN VOLUME.	EN POIDS.
Alcool à 800 (densité).	0.472	0.591	Éther.....	0.858	1.175
— à 825 —	0.424	0.574	Chloroforme.....	2.587	1.736
— à 830 —	0.408	0.491	Sulfure de carbone..	1.180	1.478
— à 835 —	0.397	0.475	Acide acétique cristallisable.....	0.472	0.444
— à 840 —	0.387	0.460	Benzine.....	1.470	1.661
— à 850 —	0.360	0.423	Pétrole.....	0.291	0.394

L'anthracène une fois obtenu sous forme commerciale, il est important de pouvoir déter miner sa valeur marchande, et c'est là, dans toute la question qui nous occupe, le point qui laisse le plus à désirer ; aussi nous appliquerons-nous à l'élucider autant que possible.

Dans la plupart des analyses commerciales, les résultats obtenus par les chimistes sont exprimés en tant pour 100 d'un composé chimique, défini et pur, et cette donnée peut servir à calculer très-simplement la valeur exacte du produit ; il n'est pas possible, en général, de fausser les analyses ou d'y introduire des modifications susceptibles d'affecter les résultats. Il n'en est malheureusement pas de même pour les essais d'anthracène. Nous avons déjà appelé l'attention sur la difficulté qu'éprouve le fabricant à séparer ce carbure des autres corps qui l'accompagent. Il est évident que cette difficulté doit être encore plus grande lorsqu'on opère en petit, et c'est à peine si l'on peut avoir réellement confiance dans une analyse quantitative de cette substance. Nous le répétons, les impuretés qui accompagnent l'anthracène lui sont tellement analogues dans leurs propriétés qu'il est impossible de les isoler complétement soit par solution, soit par sublimation, soit par tout autre procédé mécanique ; en outre, on ne connaît pas encore de procédé chimique satisfaisant qui permette de transformer l'anthracène en un composé chimique défini, bien différent des produits analogues fournis par les impuretés.

Un court exposé des principaux réactifs de l'anthracène viendra à l'appui de notre opinion. Les premiers lots d'anthracène qui parurent sur le marché furent vendus sans qu'on en fît l'analyse, et peut-être ni l'acheteur ni le vendeur ne savaient quel marché ils faisaient ; mais

bientôt les fabricants allemands d'alizarine s'adressèrent à tous les distillateurs de goudron de leur pays et il devint nécessaire d'adopter un réactif qui permît de déterminer la qualité et la valeur de ce nouveau produit.

Le docteur Gessert, d'Elberfeld, pensa avec juste raison que l'on pourrait avoir une idée de la valeur commerciale d'un échantillon en déterminant ses points de fusion et de solidification, ainsi que la quantité de carbures insolubles dans l'alcool qu'il contient, et il institua l'essai par l'alcool.

Voici en quoi consiste cet essai :

ESSAI PAR L'ALCOOL.

« Prenez 20 grammes de l'échantillon bien homogène ; faites-le chauffer dans un verre de Bohême avec 150 pour 100 d'alcool, d'une densité de 0.825, jusqu'à légère ébullition ; laissez refroidir jusqu'à 15° centigrades ; filtrez et lavez le résidu avec 2 fois $^1/_2$ autant d'alcool qu'il en avait été employé pour la dissolution. Faites sécher le filtre et le résidu au bain-marie, détachez le résidu du filtre et pesez-le ; le poids obtenu, multiplié par 5, donne le pourcentage en carbures insolubles. Triturez ce résidu pesé dans un mortier pour le rendre bien homogène, puis introduisez-en une petite quantité dans un tube de verre long d'environ 10 centimètres, de $1^{mm}.5$ de diamètre intérieur et étiré en pointe à une de ces extrémités ; plongez ce tube dans un petit bain de paraffine ou d'ozokérite, en même temps qu'un thermomètre très-sensible, et chauffez graduellement.

Notez la température à laquelle l'anthracène devient liquide, c'est-à-dire à laquelle il se forme une goute à l'extrémité du tube, vous aurez ainsi le point de fusion ; élevez maintenant la température jusqu'à 220° environ ; enlevez la flamme et notez le point où la goutte liquide se solidifie, vous aurez ainsi le point de solidification qui, dans les bons échantillons, doit être très-voisin du point de fusion. Prenez la moyenne de ces deux températures et vous aurez la température qui devra être considérée comme représentant le point de fusion et de solidification du corps essayé. »

On sait que l'anthracène pur fond et se solidifie à 213° centigrades ; la partie insoluble devra donc fondre exactement à cette température ; mais, même dans ce cas, on n'est pas certain que ce soit de l'anthracène pur, car, parmi les carbures qui accompagnent l'anthracène, les uns ont un point de fusion plus élevé, les autres un point de fusion plus faible que ce corps, de sorte qu'un mélange de deux de ces carbures pourrait fondre à 213 degrés. Cependant, cela a peu d'importance, parce que, dans ce cas, il y aurait une différence notable entre le point de fusion et le point de solidification, tandis que, dans le cas d'un composé défini et pur, ces deux températures ne diffèrent pas sensiblement. La détermination du point de fusion est une opération qui exige beaucoup d'attention. Il faut d'abord faire usage d'un thermomètre très-sensible et ne pas s'en servir avant de l'avoir comparé avec un thermomètre étalon. Ensuite, le point de fusion de ces carbures, spécialement lorsqu'ils sont en petite quantité, varie souvent, comme celui du soufre, suivant l'arrangement moléculaire qu'ils ont pris par suite d'une fusion préalable ou de leur exposition à une chaleur plus ou moins considérable, ou enfin d'un refroidissement plus ou moins rapide.

Quoi qu'il en soit, l'essai par l'alcool peut servir à fixer approximativement la valeur des échantillons, pourvu que l'on opère toujours dans les mêmes conditions.

On n'a jamais exigé que le point de fusion obtenu fût exactement 213 degrés ; son maximum fut d'abord fixé à 200 degrés, puis la concurrence le fit descendre à 195 degrés, et enfin à 190 degrés, nombre adopté actuellement, c'est-à-dire qu'aujourd'hui l'essai par l'alcool donne la proportion de carbures insolubles d'un point de fusion de 190 degrés au moins.

Tout le monde sait que cette partie insoluble n'est pas de l'anthracène pur ; cependant cet essai est assez exact pour des expériences comparatives et exécutées toujours de la même manière.

Nous devons maintenant signaler quelques légères modifications que certains négociants apportent à ce mode d'essai dans le but d'avantager leurs produits. Sachant que moins l'alcool est anhydre, moins il dissout de carbures, ou, en d'autres termes, que plus la densité de l'alcool est grande, plus le résidu insoluble est considérable, ces fabricants se servent d'alcool ayant une densité de 0.830, 0.835, ou même 0.840.

En outre, lorsqu'il se trouve qu'un échantillon impur ait son point de fusion beaucoup au-dessous de 190 degrés, il arrive souvent qu'on exige du chimiste l'emploi d'une quantité d'alcool suffisante pour ramener le point de fusion à 190 degrés, au lieu de se contenter de la quantité généralement employée.

Dans un pareil cas, l'analyste est obligé de se conformer aux instructions qu'on lui donne, et toute protestation de sa part n'aurait d'autre effet que de lui faire perdre un client.

On comprend pourquoi on emploie de l'alcool de différentes densités; on peut aussi élever ou abaisser la proportion de matière insoluble. Mais de telles pratiques ne devraient pas être tolérées, car elles amènent le doute et la confusion dans toutes les transactions, et, en outre, elles déprécient les analyses chimiques en général.

Quelque temps après l'adoption de l'alcool comme réactif de l'anthracène, on introduisit dans la pratique l'essai par le sulfure de carbone. Cet essai se fait de la manière suivante :

ESSAI PAR LE SULFURE DE CARBONE.

« On prend 10 grammes de l'échantillon bien homogène, on les introduit dans un flacon à émeri, à large goulot, avec 30 centimètres cubes de sulfure de carbone; on agite bien et on laisse reposer une heure à la température de 15° centigrades; on verse alors le mélange sur un filtre, on lave avec 30 centimètres cubes de sulfure de carbone, on exprime doucement le filtre, de manière à le dessécher en partie, puis on termine la dessiccation au bain-marie; on détache alors le résidu du filtre et on le pèse; ce poids, multiplié par 10, donne le pourcentage. On détermine ensuite comme ci-dessus les points de fusion et de solidification. »

Cet essai repose sur le même principe que le précédent, à savoir : que les impuretés se dissolvent plus facilement que l'anthracène dans le liquide employé. Le sulfure de carbone agit plus activement que l'alcool, et si l'on traite un même échantillon par ces deux réactifs, on obtient toujours avec l'alcool une plus forte proportion de produits insolubles, mais aussi un point de fusion moins élevé, tandis que le sulfure de carbone donne moins de produits insolubles, mais un point de fusion plus élevé. Il n'y a pas de relation constante entre ces deux résultats. Il est rare que le résidu du traitement par le sulfure de carbone ait un point de fusion inférieur à 200 degrés, tandis qu'avec l'alcool, il n'y a qu'un très-petit nombre d'échantillons qui atteignent ce point. Les résultats de l'essai par le sulfure de carbone se rapportent donc toujours à un produit plus pur et devraient correspondre à un prix plus élevé; mais comme il n'y a pas pour cela de règle bien précise, on emploie indistinctement les deux modes d'essai et il en résulte encore une nouvelle source de confusion.

Nous donnons ci-dessous le tableau d'un certain nombre de déterminations faites avec des échantillons provenant de différentes fabriques; ces déterminations sont le résultat de 400 essais par l'alcool et 250 essais par le sulfure de carbone, et les déductions tirées de ces chiffres montrent d'une manière frappante la différence entre les deux modes d'essai et aussi la mauvaise qualité des produits livrés au commerce.

Essai par l'alcool de 400 échantillons.

POINTS DE FUSION	Au-dessous de 10 pour 100	10 à 20 pour 100	20 à 30 pour 100	30 à 40 pour 100	40 à 50 pour 100	50 à 60 pour 100	60 à 70 pour 100	70 à 80 pour 100	80 à 90 pour 100
Degrés centigrades.									
Au-dessous de 160 degrés.	»	1	»	1	»	1	»	»	»
160 à 170 degrés.....	»	»	1	»	1	1	»	»	»
170 à 180 —	»	2	4	3	3	»	»	»	»
180 à 185 —	»	1	11	16	3	2	1	»	»
185 à 190 —	»	7	21	30	20	18	5	»	»
190 à 195 —	»	24	35	48	51	21	13	2	»
195 à 200 —	»	9	6	10	5	6	5	2	1
Au-dessus de 200 degrés.	2	1	1	1	»	1	1	2	»
TOTAL.....	2	45	79	109	83	50	25	25	1

Essai par le sulfure de carbone de 250 échantillons.

POINTS DE FUSION	Au-dessous de 10 pour 100	10 à 20 pour 100	20 à 30 pour 100	30 à 40 pour 100	40 à 50 pour 100	50 à 60 pour 100	60 à 70 pour 100	70 à 80 pour 100
Degrés centigrades.								
195 à 200 degrés..	»	2	1	»	»	2	»	»
200 à 205 — ..	4	13	16	12	9	4	»	»
205 à 210 — ..	5	24	47	35	6	»	4	»
210 à 215 — ..	2	11	32	8	4	»	»	»
215 à 218 — ..	5	»	»	»	2	»	»	2
TOTAL....	16	50	96	55	21	6	4	2

En faisant le sommaire de ces résultats, nous trouvons, sur les 400 échantillons essayés par l'alcool :

47 ou environ 12 pour 100 contenant moins de 20 pour 100 de matières insolubles.
79 — 20 — — de 20 à 30 pour 100 de matières insolubles.
109 — 27 — — de 30 à 40 — —
83 — 21 — — de 40 à 50 — —
50 — 12 1/2 — — de 50 à 60 — —
32 — 8 — — plus de 60 — —

En ce qui concerne le point de fusion :

153 ou environ 38 pour 100 fondant au-dessous de 190° centigrades.
194 — 48 — — entre 190 et 195° centigrades.
46 — 12 — — — 195 et 200° —
7 — 2 — — au-dessus de 200° —

Dans le cas du sulfure de carbone, on trouve, sur 250 échantillons :

16 ou environ 6 pour 100 contenant moins de 10 pour 100 de matières insolubles.
50 — 20 — — de 10 à 20 pour 100 de matières insolubles.
96 — 38 — — de 20 à 30 — —
55 — 22 — — de 30 à 40 — —
21 — 8 — — de 40 à 50 — —
12 — 5 — — plus de 50 — —

Et pour le point de fusion :

5 ou environ 2 pour 100 fondant entre 195 et 200° centigrades.
58 — 23 — — 200 et 205° —
121 — 48 — — 204 et 210° —
57 — 23 — — 219 et 215° —
9 — 4 — — 215 et 218° —

Nous devons ces nombres à l'obligeance de notre ami M. Manning, dans le laboratoire duquel toutes ces analyses ont été faites dans le courant de l'année dernière; ils donnent une idée de la qualité de l'anthracène livré au commerce à cette époque, et nous ne croyons pas que les produits se soient améliorés depuis lors. Il est certain cependant que les fabricants ne devront pas tarder à reconnaître qu'il est de leur intérêt de livrer de bons produits.

Avec l'essai par l'alcool, on trouve que les $\frac{80}{100}$ des échantillons essayés contiennent moins de 50 pour 100 de matière insoluble, mais il n'y a que les $\frac{2}{100}$ de ces échantillons dont la teneur en carbures insolubles s'élève au-dessus de 70 pour 100, ce qui est le minimum pour les produits destinés à la fabrication de l'alizarine. Sous le rapport du point de fusion, les $\frac{38}{100}$ des échantillons fondent au-dessous de 190 degrés, qui est pourtant le minimum auquel

les produits peuvent être vendus, et seulement les $\frac{2}{100}$ de ces échantillons fondent au-dessus de 200° centigrades, qui n'est pas même le point de fusion de l'anthracène pur.

Avec l'essai au sulfure de carbone, les $\frac{94}{100}$ des échantillons contiennent moins de 50 pour 100 de matière insoluble, et il n'y a que les $\frac{5}{100}$ des produits qui en contiennent une plus forte proportion. Pour les points de fusion, les $\frac{2}{100}$ seulement des produits fondent au-dessous de 200 degrés centigrades, et les $\frac{94}{100}$ entre 200 et 215 degrés.

Pour montrer la valeur comparative de ces deux modes d'essai, il était nécessaire de faire une série de déterminations à la fois avec l'alcool et avec le sulfure de carbone.

Nous avons choisi pour cela des échantillons très-différents représentant toutes les qualités depuis les plus mauvaises jusqu'aux meilleures, et les résultats que nous avons obtenus pourront mettre en évidence plusieurs faits importants. Nous avons donné ces résultats en chiffres ronds, sans tenir compte des décimales.

Ces 30 essais représentent des échantillons contenant avec l'alcool depuis 20 jusqu'à plus de 70 pour 100, et, avec le sulfure de carbone, depuis 5 jusqu'à plus de 70 pour 100 de matière insoluble. Les points de fusion de ces carbures insolubles sont compris pour l'essai par l'alcool entre 154 et 211 degrés, et, pour l'essai par le sulfure de carbone, entre 201 et 218° centigrades.

La différence entre les résultats obtenus varie d'une manière étonnante. Avec les produits qui contiennent peu de carbures insolubles, les résultats des deux essais peuvent différer de 4 à 1 et correspondre en même temps à des points de fusion très-éloignés l'un de l'autre; mais, à mesure que les échantillons contiennent plus de parties insolubles, les nombres obtenus deviennent plus concordants. Avec le dernier échantillon, le résultat de l'essai par l'alcool est moins élevé que celui de l'essai par le sulfure de carbone, et cependant la différence entre les points de fusion correspondants (211 et 213 degrés) est très-faible.

Résultats comparatifs des essais par l'alcool et par le sulfure de carbone.

ALCOOL		SULFURE DE CARBONE		ALCOOL		SULFURE DE CARBONE	
Pour 100.	Point de fusion en degrés centigrades.	Pour 100.	Point de fusion en degrés centigrades.	Pour 100.	Point de fusion en degrés centigrades.	Pour 100.	Point de fusion en degrés centigrades.
20	154	5	212	44	189	32	207
20	184	5	204	46	192	31	209
22	165	5	218	47	188	32	207
25	177	13	209	50	192	36	207
27	187	18	207	51	198	42	212
27	183	15	208	53	194	36	209
28	181	13	209	54	157	40	204
30	184	10	208	56	185	40	201
32	184	21	205	57	189	43	205
35	183	21	209	58	183	41	201
36	181	18	202	59	190	42	203
38	180	22	203	61	198	50	211
41	184	27	208	64	200	61	208
42	188	28	211	69	201	64	208
43	191	31	204	72.5	211	74	213

En ne considérant dans tous les tableaux que nous avons donnés que le point de fusion, on voit que la matière insoluble dans le sulfure de carbone a un point de fusion qui ne diffère

pas beaucoup de celui de l'anthracène. Dans les premiers tableaux, les deux tiers des produits insolubles dans l'alcool avaient un point de fusion plus élevé que 190 degrés. Dans ce dernier tableau, au contraire, il n'y a qu'un tiers des portions insolubles dans l'alcool dont le point de fusion soit supérieur à 190 degrés.

On pourrait, dans la comparaison des deux modes d'essai, ne faire entrer en ligne de compte, parmi les résultats obtenus au moyen de l'alcool, que ceux correspondant à des points de fusion supérieurs à 190 degrés. On trouverait alors qu'en moyenne les nombres fournis par l'essai à l'alcool sont de $^1/_3$ plus élevé que ceux fournis par l'essai au sulfure de carbone. Mais comme le produit fourni par ce dernier dissolvant est plus pur que l'autre, il ne faut pas oublier que, de deux résultats identiques obtenus l'un au moyen de l'alcool, l'autre au moyen du sulfure de carbone, le dernier correspond à une plus grande valeur de l'échantillon essayé. On ne doit donc pas employer indifféremment l'un ou l'autre de ces réactifs. En tout cas, les résultats que nous venons de rapporter montrent que l'on doit s'efforcer d'améliorer la qualité des produits fournis au commerce, spécialement en séparant autant que possible les matières huileuses des carbures solides. En attendant que l'on en soit arrivé là, nous proposerions, avant d'essayer les échantillons d'anthracène soit par l'alcool, soit par le sulfure de carbone, de les laver avec une huile légère de pétrole et de les soumettre ensuite à l'expression et à la dessiccation. L'analyse donnerait alors des résultats plus concordants.

Quoi qu'il en soit, ces modes d'essai ne donneront jamais que des résultats approchés, et depuis longtemps on a senti le besoin d'une méthode d'analyse plus exacte.

Dans la fabrication de l'alizarine, la première phase du procédé est la transformation de l'anthracène en anthraquinone, et cette réaction semble pouvoir servir de base à une méthode analytique.

M. Luck, chimiste de la maison Meister, Lucius et Comp., a publié, il y a quelques mois, dans le *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, un procédé d'analyse dont voici les détails.

ESSAI PAR L'ANTHRAQUINONE.

« On fait chauffer dans un matras, jusqu'à légère ébullition, 1 gramme de l'anthracène à essayer avec 45 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable ; on ajoute peu à peu, à des intervalles de cinq à dix minutes, une solution de 10 grammes d'acide chromique dans 5 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable et 5 centimètres cubes d'eau.

« Pour éviter de perdre de l'acide acétique pendant l'ébullition, le matras est en relation avec un réfrigérant, de sorte que l'acide volatilisé se condense et retombe dans le mélange.

« La décomposition est en général terminée au bout de deux heures d'ébullition ; on laisse alors refroidir, on ajoute 150 centimètres cubes d'eau et on abandonne le mélange à lui-même pendant deux heures. Le liquide vert ainsi obtenu laisse déposer pendant ce temps des aiguilles jaunes d'anthraquinone.

« On jette le tout sur un filtre, on lave le résidu cristallin d'abord avec de l'eau, puis avec une solution chaude et très-étendue de potasse, jusqu'à ce que la liqueur passe parfaitement claire ; enfin on termine par un nouveau lavage à l'eau pour enlever toute trace d'alcali. »

« On dessèche alors le filtre au bain-marie, puis on en détache les cristaux d'anthraquinone et on les pèse. Il vaut mieux opérer ainsi que de peser le filtre avec les cristaux, car on a reconnu que le mélange d'acide chromique et d'acide acétique dissout une partie du filtre. Un filtre taré n'aurait donc plus après l'opération le même poids qu'auparavant. »

Avant de déduire le poids de l'anthracène de celui de l'anthraquinone, il y a une correction à faire : on a trouvé en effet, que, dans les conditions que nous venons de décrire, 50 centimètres cubes d'acide acétique et 150 centimètres cubes d'eau dissolvent $0^{gr}.01$ d'anthraquinone ; le poids obtenu doit donc être tout d'abord augmenté de cette quantité.

Lorsque l'anthracène contient des matières terreuses ou autres impuretés insolubles dans l'acide acétique, il est nécessaire de filtrer d'abord cette solution sur un petit filtre. Les échantillons, très-huileux, doivent en outre être préalablement desséchés entre des feuilles de papier buvard.

Ce mode d'essai repose donc sur cette hypothèse, que l'anthracène pur se convertit inté-

gralement, sous l'influence de l'acide chromique, en anthraquinone, et que les autres carbures se trouvent soit déduits par l'oxydation, soit convertis en composés solubles dans l'alcali étendu. Suivant nous, il en est bien ainsi avec l'anthracène pur, et comme le liquide employé dissout réellement 1 pour 100 d'anthraquinone, nous admettons bien, dans ce cas, la correction indiquée plus haut, quoiqu'elle sorte des usages ordinaires; mais dès qu'on a affaire à un mélange, les conditions ne sont plus les mêmes et une pareille correction retirerait toute valeur à l'analyse.

Un autre inconvénient résulte de la difficulté de détacher l'anthraquinone du filtre sans enlever des particules du papier ou perdre une partie des cristaux (1).

Mais une cause d'erreur bien plus grave résulte de ce que les autres carbures donnent avec l'acide chromique des produits analogues à l'anthraquinone, et qui, de même que ce corps, sont presque insolubles dans les alcalis étendus.

Le phénanthrène, dissous dans l'acide acétique, s'oxyde très-lentement sous l'influence de l'acide chromique, et six ou huit heures ne suffisent pas à son oxydation complète.

Le phénanthraquinone se présente sous forme d'aiguilles jaune orangé fondant à 205 degrés et se distinguant par là de l'anthraquinone, qui ne fond qu'à 273 degrés; le phénanthraquinone se décompose ensuite en acide biphénique $C^{14}H^{10}O^4$, mais cette réaction ne se produit qu'au bout d'un temps assez long.

Traité de même, le chrysène donne aussi un quinone cristallisant en aiguilles jaune orangé et insoluble dans les alcalis.

Voilà donc deux des impuretés de l'anthracène et peut-être les plus importantes qui donnent avec l'acide chromique des composés semblables à celui qui devrait être seul dans toute le série. La séparation n'est donc pas complète et le réactif n'est pas satisfaisant. D'un côté, les résultats peuvent être trop faibles; de l'autre, ils peuvent être trop forts.

Nous avions espéré trouver dans l'acide picrique un moyen de séparer les différents carbures; mais, comme nous l'avons déjà indiqué, toute la série forme des picrates, et ces composés sont si peu stables et si difficiles à isoler nettement qu'il n'y a pas à songer à en faire la base d'un procédé analytique.

Pour le moment, nous sommes obligés d'avouer que nous n'avons pas encore de procédé satisfaisant pour l'essai quantitatif de l'anthracène, et nous ne sommes pas certain que l'on puisse arriver à une complète solution de ce problème. On peut comparer les difficultés en présence desquelles on se trouve avec celles que l'on a eues à vaincre pour l'analyse des quinquinas. Là aussi nous avons une série de composés très-analogues dans leurs caractères physiques comme dans leurs propriétés chimiques; là aussi l'un des membres de la série, la quinine, a plus d'importance que tous les autres, et quoique cette question soit depuis longtemps à l'étude, quoiqu'on ait proposé et adopté différentes méthodes, on n'en a pas encore qui donne des résultats parfaitement sûrs et satisfaisants.

Mais si la chimie est impuissante dans la partie analytique de la question, c'est au fabricant à l'appeler à son aide toutes les fois qu'il le peut pour améliorer ses matériaux bruts. Qu'il livre au commerce des produits plus riches en anthracène et il aura aplani une partie des difficultés qui s'opposent à la détermination de leur valeur commerciale.

En terminant cette conférence, nous ne parlerons que brièvement de la conversion de l'anthracène en alizarine; mais nous devons auparavant dire quelques mots de la garance et de ses dérivés dont l'existence est sérieusement compromise par cette nouvelle industrie de l'alizarine.

La garance est connue en Orient depuis les temps les plus reculés; elle fut importée de là en Grèce, en Italie, puis dans le sud de la France, en Alsace, en Hollande et en Allemagne.

(1) Dans la discussion qui suit la conférence, M. Manning dit avoir employé avec assez d'avantage l'essai par l'anthaquinone.

Quant à la difficulté signalée par M. Versmann, M. Manning l'a surmontée en se servant pour la filtration d'un double filtre.

Les deux filtres sont équilibrés à l'avance; ils se trouvent altérés de même par la solution, et, après la dessiccation, on les sépare pour opérer la pesée et contrebalancer l'un par l'autre.

Il y a trois cents ans qu'on la cultive en Hollande ; en France, elle a acquis une grande importance depuis le milieu du siècle dernier, principalement à Avignon, qui fournit maintenant à la moitié de la consommation totale et en produit par an pour une valeur d'environ 18,750,000 francs. La Turquie et le sud de la Russie fournissent aussi de grandes quantités d'une bonne variété de cette plante. On a, il y a quelques années, essayé d'introduire la culture de la garance dans le Derbyshire, mais sans obtenir de bons résultats. Le sol, le climat, la température ont une grande influence sur la croissance de cette plante et le développement de son principe colorant. Ainsi, la garance de Hollande peut donner du rouge, mais ne donne pas de violet et ne teint pas bon teint ; la garance de Naples donne de bon rouge et de bon violet, mais ces couleurs ne tiennent pas non plus ; la garance de Turquie donne, au contraire, des couleurs fort bon teint. La garance française présente deux variétés : les garances *rosées*, qui donnent de beau rouge et rose, et les garances *paluds* (la meilleure qualité française), avec lesquelles on obtient de bon violet et de bon rouge, et qui tirent leur nom de ce qu'on les cultive dans des terrains marécageux.

La culture de la garance et l'extraction de ses principes colorants demandent beaucoup de temps et une grande attention. Les racines doivent rester en terre pendant un temps fort long (en France, pendant deux ou trois ans ; en Turquie, pendant cinq et sept ans). On a ensuite à les dessécher et à les concasser, puis il faut les abandonner de nouveau pendant un an ou deux pour développer les matières colorantes qui ne sont pas toutes formées dans la racine.

Pendant longtemps et jusqu'au commencement de ce siècle, on avait employé à la teinture les racines elles-mêmes, sans chercher à en extraire la matière colorante et à s'en servir sous forme de produit isolé ; mais les progrès de l'industrie et de la science ont conduit à séparer les principes actifs des matières inertes qui les contiennent. Le premier pas fait dans cette direction fut la préparation de la *fleur de garance*. Ce produit consistait en garance lavée pour la priver de ses parties solubles dans l'eau et desséchée ensuite, son volume se trouvait ainsi réduit à 60 pour 100 du volume primitif. Les eaux de lavage contiennent une grande quantité de sucre que quelques fabricants français transforment en alcool. Une tonne de garance donne environ 68 litres d'alcool d'une saveur désagréable, mais susceptible d'être employé aux usages techniques.

D'autres produits furent ensuite introduits dans la pratique. La garancine est de la garance traitée par l'acide sulfurique qui détruit une partie de la fibre ligneuse et laisse la matière colorante sous forme de poudre brun clair.

L'alizarine verte et la purpurine sont les produits du traitement de la garance par l'acide sulfureux qui dissout ces deux principes, en ajoutant de l'acide sulfurique à la liqueur et chauffant à 40 degrés, il se sépare environ $^1/_2$ ou $^3/_4$ pour 100 de purpurine, et, en continuant à chauffer jusqu'à 110 degrés, on obtient en outre 3 pour 100 d'alizarine verte.

L'alizarine jaune s'obtient par la purification de l'alizarine verte.

Les extraits de garance s'obtiennent généralement en traitant la racine par l'eau bouillante et ajoutant au précipité qui se forme par refroidissement de la gomme ou de l'amidon, et de l'acétate d'alumine. On obtient ainsi un mélange de matière colorante et de mordant, et ce produit peut être employé pour imprimer directement.

En ce qui concerne maintenant l'alizarine artificielle et sa production au moyen de l'anthracène, nous dirons tout d'abord que cette fabrication comprend trois produits principaux :

L'anthracène....	$C^{14}H^{10}$.
L'anthraquinone.	$C^{14}H^{8}O^{2}$.
L'alizarine.....	$C^{14}H^{8}O^{4}$.

La conversion de l'anthracène en anthraquinone n'offre aucune difficulté ; elle a été étudiée par Anderson longtemps avant qu'on ait songé à en faire une application pratique.

On l'effectue aisément soit à l'aide de l'acide chromique, soit à l'aide de l'acide nitrique, mais l'acide chromique est préférable à cause de la formation de produits nitrés à laquelle donne lieu l'emploi de l'acide nitrique. Le produit brut est facile à purifier par sublimation et l'on obtient alors l'anthraquinone en fines aiguilles jaunes fondant à 275° centigrades.

L'anthraquinone résiste fortement à l'action de tous les agents oxydants, et quoique War-

tha ait réussi à en transformer de petites quantités en alizarine, en le chauffant avec une solution alcoolique de potasse, cette oxydation directe n'est pas possible dans la pratique. Il devenait donc nécessaire de convertir l'anthraquinone en un produit qui, sous l'action de la potasse, se transformât à son tour en alizarine.

On a pris un certain nombre de brevets ayant pour objet cette deuxième transformation. Une courte revue de ces procédés donnera une idée du rapide développement de cette nouvelle industrie.

MM. Græbe et Liebermann brevetèrent d'abord le traitement de l'anthraquinone par le brome ou le chlore; ils obtenaient ainsi de l'anthraquinone bibromé ou bichloré qui, fondu avec de la potasse caustique, donne de l'alizarate de potasse, et celui-ci décomposé à son tour par un acide produit de l'alizarine. Ils obtinrent aussi ce composé bromé ou chloré en faisant agir directement le chlore ou le brome sur l'anthracène, et préparant ainsi de l'anthracène tétrabromé ou tétrachloré qui, bouilli avec de l'acide nitrique, donne de l'anthraquinone bibromé ou bichloré.

$C^{14}H^{10}$	$C^{14}H^{10}$.
$C^{14}H^{8}O^{2}$	$C^{14}H^{6}Br^{4}$.
$C^{14}H^{6}Br^{2}O^{2}$	$C^{14}H^{6}Br^{2}O^{2}$.
$C^{14}H^{6}K^{2}O^{4}$	
$C^{14}H^{8}O^{4}$.	

Brœnner et Guzhow prirent ensuite un brevet assez obscur et difficile à comprendre. Ils semblent avoir substitué au traitement par le brome ou le chlore celui par l'acide sulfurique ou l'acide nitrique. Ils prétendent produire non-seulement de l'alizarine, mais aussi de la purpurine.

Un autre brevet, de MM. Caro, Græbe et Liebermann, indique la préparation du sulfacide de l'anthraquinone en traitant cette substance par l'acide sulfurique, neutralisant l'excès d'acide par la craie, ajoutant du carbonate de soude, évaporant à sec la solution du sel de soude et le faisant fondre ensuite avec de la soude ou de la potasse caustiques. Ils emploient aussi le traitement direct de l'anthracène par l'acide sulfurique et le convertissent en bisulfanthraquinone au moyen d'agents oxydants tels que le peroxyde de manganèse.

$C^{14}H^{10}$	$C^{14}H^{10}$.
$C^{14}H^{8}O^{2}$	$C^{14}H^{8}(HSO^{3})^{2}$.
$C^{14}H^{6}(HSO^{3})^{2}O^{2}$	$C^{14}H^{6}(HSO^{3})^{2}O^{2}$.

Ce procédé de formation du bisulfanthraquinone a été aussi breveté par Perkin un jour après la prise du brevet de Caro, Græbe et Liebermann.

Perkin breveta ensuite un autre procédé dans lequel il évite aussi la préparation directe de l'anthraquinone. Il fait agir l'acide sulfurique sur les composés bromés ou chlorés de l'anthracène et oxyde le produit formé au moyen du peroxyde de manganèse. Cette réaction a été plus tard simplifiée par Dale et Schorlemmer; ils font bouillir l'anthracène avec de l'acide sulfurique, enlevant l'excès d'acide par le carbonate de chaux et traitant la solution par la potasse caustique et le nitrate ou chlorate de potasse.

Le dernier brevet que l'on ait pris est au nom de MM. Meister, Lucius et Bruening. Il a trait au traitement de l'anthraquinone par l'acide nitrique fumant et à la formation d'anthraquinone mononitré.

Nous ne pouvons ici qu'indiquer les réactions que l'on se propose de produire, sans nous attacher au détail des opérations. Il n'est pas besoin de dire que les moindres points de ces procédés réclament une grande attention, parce que toutes les réactions doivent atteindre, sans la dépasser, une limite donnée.

Nous avons cité de préférence les sept brevets précédents parce qu'ils montrent bien la tendance à simplifier les procédés primitifs qui étaient longs et coûteux, et la grande quantité d'alizarine produite, ainsi que le bas prix auquel on est arrivé à le produire, montre bien que le résultat cherché a été atteint.

L'alizarine artificielle est vendue le plus souvent en pâte, état sous lequel elle est d'un emploi plus facile qu'en poudre sèche. Il va sans dire que cette pâte n'est pas chimiquement

pure. Il y a deux ans, elle ne contenait souvent pas plus de 5 pour 100 d'alizarine; mais, aujourd'hui, elle en renferme une bien plus forte proportion.

On obtient aisément l'alizarine pure en desséchant cette pâte et enlevant la matière colorante soit par lixiviation, soit par sublimation.

On a longtemps mis en doute que les teintures obtenues avec ce produit sont aussi bonnes que celles faites avec l'alizarine naturelle; mais MM. Bolley, Kopp, Schunck, Perkin, ont démontré péremptoirement que l'alizarine naturelle et l'alizarine artificielle sont identiques et donnent les mêmes résultats.

La question de prix a été aussi résolue. Il y a deux ans, la différence était en faveur de la garance; mais aujourd'hui, en raison de l'accroissement dans la production de l'alizarine artificielle, cette différence a été annihilée.

Il existe maintenant en Angleterre une fabrique d'alizarine artificielle fondée par Perkin; il y en a également une en France et plus d'une douzaine en Allemagne et en Suisse. On se fera une idée de l'importance de cette industrie quand on saura que, l'année dernière, il a été produit plus de 1,000 tonnes de pâte à 10 pour 100, ce qui représente une valeur de 12,500,000 francs, et on assure qu'une des maisons allemandes sera bientôt en mesure de fabriquer à elle seule 500 tonnes par an.

Cette activité a réagi très-sérieusement sur la culture de la garance, et on se demande, principalement à Avignon, si l'alizarine artificielle n'arrivera pas à supplanter complétement la garance. Le succès du produit artificiel est maintenant plus qu'assuré; mais quoiqu'il porte un grave préjudice à la culture de la garance, il n'est pas dit qu'il détruise complétement cette branche d'industrie. Les deux produits peuvent être employés simultanément, et si la production s'accroît, il n'y a pas de doute que la consommation s'accroîtra aussi.

On a vu pareille chose se produire lors de l'introduction des couleurs d'aniline; il a paru tout d'un coup sur le marché toute une série de couleurs nouvelles, de teintes précédemment inconnues, et représentant une valeur annuelle de 50,000,000 de francs. Ces couleurs ont-elles détrôné les anciennes matières tinctoriales, la garance, l'indigo, etc.? Non. On a trouvé de nouvelles applications de ces substances, et l'usage des étoffes teintes a pris de l'accroissement. Il en sera de même avec l'alizarine : plus on en fabriquera, plus on en consommera.

Il n'y a pas de doute que ceux qui cultivent la garance auront une terrible lutte à supporter, et ils le savent déjà. Il n'y a que quelques jours, la Société des agriculteurs d'Avignon demandait à la Société industrielle de Mulhouse ce qu'ils avaient à craindre de l'alizarine artificielle. La réponse fut que, pour résister à la concurrence, il leur fallait améliorer leurs produits; qu'il ne leur suffisait plus de vendre des matières brutes ne renfermant que quelques centièmes de principe colorant et qu'ils devaient appeler à leur aide le secours de la science; qu'il leur fallait fabriquer des extraits de bonne qualité, mais que, dès à présent, il leur était complétement impossible de chasser du marché l'alizarine artificielle. De cette façon, ce dernier produit aura encore l'avantage d'amener une amélioration dans la qualité de son ancien rival.

Mais, même en supposant la suppression complète de l'industrie de la garance, les avantages généraux ne compenseraient-ils pas les pertes individuelles? Il y aurait ainsi des milliers d'hectares de terre mis en liberté et sur lesquels d'autres récoltes donneraient plus de bénéfice que la garance, dont les racines doivent séjourner plusieurs années dans le sol. Il est rare que d'aussi beaux résultats aient été obtenus en aussi peu de temps : une matière huileuse, un produit de rebut, converti tout à coup en une magnifique matière colorante; une nouvelle application de nombreux produits chimiques, l'établissement enfin d'un grand nombre de manufactures. Et la science elle-même, en accomplissant cette révolution, en tire aussi un large profit, car les recherches entreprises dans ces dernières années au sujet de ces applications nouvelles nous ont fait connaître la constitution et l'arrangement intime de bien des composés chimiques.

La partie pratique de la question est surtout importante pour l'Angleterre, parce que l'Angleterre est par excellence le pays producteur du goudron, et, par suite, de l'anthracène.

Les neuf usines à gaz de Londres traitent par an environ 1 million $^1/_2$ de tonnes de houille et produisent 60,000 tonnes de goudron. Aussi les Compagnies de gaz n'ont-elles pas tardé à

profiter de la nouvelle industrie de l'anthracène; le prix du goudron a déjà plus que doublé, et cette augmentation suffit presque à réduire le prix du gaz à 0fr.10 les 1,000 pieds cubes (27 mètres cubes).

Finalement, l'alizarine est-elle la seule couleur que l'on puisse retirer des carbures solides? Cela est peu probable.

Déjà Bœttger a produit un orange d'anthracène, et Springmuhl a obtenu un bleu magnifique, mais qui, aujourd'hui, coûterait 30,000 francs le kilogramme; ce n'est là pourtant qu'une légère difficulté, parce qu'une fois le produit obtenu, on trouvera bien des procédés pour le produire à bon marché! Cependant, tout en attendant de nouveaux triomphes dans cette voie, n'oublions pas d'honorer et d'admirer le courage, la persévérance et le génie des hommes de science de tous pays qui ont contribué à la solution de ce grand problème : l'imitation des œuvres de la nature et la production, par des procédés scientifiques, d'une des couleurs naturelles les plus agréables à l'œil.

DE L'ALTÉRATION DES COURS D'EAU PAR LES IMPURETÉS DES FABRIQUES ET DES VILLES. — MOYENS D'Y REMÉDIER.

Par F. Fischer.

L'eau de rivière contient, comme on sait, de l'acide carbonique, des combinaisons d'acide sulfurique avec le calcium et le magnésium, et, en quantité moindre, du potassium, du sodium, de la silice, du chlore, etc.; elle est claire ou troublée seulement par du sable ou de l'argile, et, si elle n'est pas souillée par des matières de rebut, elle n'a ni odeur ni saveur; sa réaction est neutre ou légèrement alcaline; elle ne contient pas plus de 5 milligrammes de carbone et de 1 milligramme d'azote par litre, sous forme de matières organiques, et ne se corrompt point lorsqu'elle est exposée, même pendant longtemps, à la chaleur de l'été (1). C'est dans cet état satisfaisant que l'eau arrive dans les fabriques; lorsqu'elle les quitte, elle est, au contraire, chargée d'impuretés de toute sorte qui, entraînées dans les fleuves, en corrompent profondément les eaux.

Pour se faire une idée de l'état déplorable dans lequel des cours d'eau peu abondants peuvent être réduits par les immondices qu'y déversent les établissements industriels et les villes, il suffit de lire les rapports de la Commission nommée, sur l'ordre de la reine d'Angleterre, pour étudier les causes de l'altération des fleuves et les moyens d'y porter remède (2). Voici, par exemple, comment la Commission rend compte de l'état des rivières du Yorkshire :

« Dans ces rivières, dit le rapport, sont jetés des quintaux de matières d'origine la plus diverse : de la cendre, des résidus de charbons et autres combustibles provenant du chauffage des chaudières à vapeur, des forges et des habitations, des monceaux de vaisselle cassée, de vieux objets en métal, des décombres de vieux bâtiments, des gravats de briqueterie, de la ferraille et des débris de toute sorte, toutes les ordures des routes, les balayures des rues, les bois de teinture épuisés et autres objets analogues; enfin, des centaines d'animaux morts, chiens, chats, porcs, etc., dont les cadavres nagent à leur surface ou pourrissent sur leurs bords.

Ces rivières sont, en outre, empoisonnées journellement par les liquides qui s'écoulent des usines métallurgiques, des fabriques de produits chimiques, des tanneries, teintureries, blanchisserie de laine et de coton, par les matières rejetées des abattoirs, par les détritus et les vidanges des villes.

---

(1) Frankland, *Polytechnisches Journal*, t. CLXXXVII, p. 225.

(2) *First report of the Commissioners appointed in 1868 to inquire into the best means of preventing the pollution of rivers*, vol. I. *Report and plans.* London, 1870, vol. II. *Evidence.* — *Second report. The A B C process for treating sewage.* London, 1870. — *Reinigung und Entwœsserung Berlin's* (Berlin, Hirschwald).

Le Bradford-Beck reçoit les matières excrémentielles de 140,000 personnes, les eaux d'écoulement de 168 fabriques de laine, 94 fabriques de drap, 10 indienneries, 35 teintureries, 7 fabriques de gélatine, 10 fabriques de produits chimiques, 3 tanneries et 3 fabriques d'huile. »

A ce rapport se trouve jointe une lettre qui paraît être écrite avec une encre très-pâle et qui est ainsi conçue :

Wakefield, le 11 août 1868.

« Sans lui en demander la permission, nous faisons parvenir, à l'autorité locale de la santé publique de Wakefield, ces quelques lignes écrites avec l'eau du Calder, puisée aujourd'hui à l'embouchure de l'égoût de la ville. Si l'odeur qui règne en cet endroit pouvait accompagner cette pièce, elle ne manquerait pas de la rendre très-intéressante. »

Ainsi donc, l'altération des eaux a pour causes :

A. Les résidus de l'industrie.

B. Les eaux de canalisation des villes.

A. — RÉSIDUS DE L'INDUSTRIE.

Fabriques de métaux.

Les eaux d'écoulement des fonderies de laiton sont neutres ; elles contiennent du calcium, du magnésium et des traces de composés du fer et du zinc ; par conséquent, elles sont dangereuses.

Les eaux provenant des fabriques de cuivre blanc sont fortement chargées de calcium, de magnésium et de composés du sodium ; elles contiennent, en outre, 0.75 pour 100 d'acide libre.

Les fabriques de métaux galvanisés font écouler de l'eau qui renferme du calcium, du magnésium, 0.7 pour 100 de fer à l'état de sulfate et de chlorure, et presque 2 pour 100 d'acide libre.

Ces eaux acides attaquent la maçonnerie et ne doivent, par conséquent, pas être conduites dans les canaux publics ou dans les rivières avant d'être débarrassées, par un lait de chaux, de leur acidité et des métaux nuisibles à la végétation.

Les scories des hauts-fourneaux peuvent être utilisées comme poussière de coke (1), comme matériaux de construction (2), pour les préparations alumineuses (3) ; on peut aussi en retirer le fer ; les autres scories peuvent servir pour les constructions en concret (4). Les déchets de fer-blanc, en particulier, sont susceptibles d'un très-grand nombre d'applications (5).

Fabriques de produits chimiques.

A la fabrication du carbonate de soude se rattachent, comme on sait, celle de l'acide sulfurique et du chlorure de chaux ; de là, la nécessité de débarrasser les eaux d'écoulement de cette industrie, non-seulement des résidus de la préparation de la soude et de l'acide chlorhydrique qui est mélangé d'acide arsénieux, mais aussi des liquides acides contenant du manganèse, des pyrites calcinés, du chlorure de calcium, etc.

D'après les recherches de la Commission anglaise, les 400 millions de kilogrammes de sulfure de fer qui sont employés, par an, en Angleterre, pour la fabrication de l'acide sulfurique, renferment environ 1,060,000 kilogrammes d'arsenic.

Ce corps vénéneux passe presque tout entier dans l'acide sulfurique (6) et de là dans l'acide chlorhydrique, dans le sel de Glauber ; il parvient même dans le carbonate de soude : sur 12 échantillons de carbonate de soude ordinaire, 11 sont fortement arséniés ; sur 9 échantillons de carbonate de soude cristallisé, on en a trouvé 2 d'arséniés ; enfin, sur 7 échantillons

(1) *Polytechnisches Journal*, t. CLXXV, p. 404.
(2) *Polytechnisches Journal*, t. CLXXXVIII, p. 192.
(3) *Polytechnisches Journal*, vol. CXCIII, p. 518.
(4) *Polytechnisches Journal*, t. CCIV, p. 156,
(5) *Polytechnisches Journal*, t. CCIII, p. 74.
(6) *Polytechnisches Journal*, t. CCI, p. 415.

de savon, 3 contenaient de l'arsenic. Cette industrie verse donc, à elle seule, dans les fleuves anglais 1,500,000 kilogrammes d'arsenic.

Stockport a démontré la présence de l'arsenic dans les filtres des eaux publiques et jusque dans les eaux elles-mêmes au moment où elles sortent des conduites par lesquelles elles sont distribuées pour la consommation.

Il résulte des observations recueillies par un employé préposé à la surveillance des fabriques de carbonate de soude, au point de vue sanitaire, que ces liquides manganiques acides, qui contiennent, par litre, environ 150 grammes de matières solubles, 150 milligrammes d'arsenic joints à l'acide chlorhydrique étendu, que les fabriques anglaises versent dans les rivières, constituent pour elles une perte des 47.5 pour 100 de la totalité d'acide chlorhydrique produit.

Ces liquides, en se mêlant aux eaux des étangs ou des canaux de navigation, les rendent souvent très-acides, de sorte que les écluses, etc., de ces eaux doivent être construites entièrement en bois.

Si à ces liquides acides qui s'écoulent dans les fleuves viennent s'ajouter des résidus de carbonate de soude qui contiennent de l'oxysulfure de calcium, il se forme de l'hydrogène sulfuré qui se dégage en quantité considérable et incommode beaucoup les habitants des localités environnantes; en même temps, il se sépare aussi du soufre qui se dépose au fond du fleuve. C'est ainsi qu'un échantillon de la vase du canal Sankey ne contenait pas moins de 22.75 pour 100 de soufre libre.

Les pyrites calcinées sont depuis transformées en cuivre (1), ce qui est un moyen d'en débarrasser les eaux d'écoulement; avec les eaux chargées de chlorure de manganèse, on fabrique des couleurs (2) et d'autres produits qu'on emploie dans l'industrie du verre (3), mais on les utilise surtout en régénérant le peroxyde de manganèse qu'ils contiennent (4).

Avec les résidus du carbonate de soude, plusieurs fabriques produisent aujourd'hui du soufre. On recommande spécialement, à cet effet, le procédé de Mond (5), qui utilise en même temps l'acide chlorhydrique étendu, et le procédé de Hofmann (6) et Buquet, qui emploient les résidus de manganèse.

Weldon (7) transforme, par l'acide carbonique, le soufre de ces résidus en acide sulfhydrique et traite celui-ci par l'acide sulfureux en dissolution aqueuse.

Pracke (8) décompose l'acide sulfhydrique par l'hydrate de fer (9).

Mactear (10) traite les eaux-mères jaunes par la chaux, puis par l'acide sulfureux, décompose le liquide obtenu par l'acide chlorhydrique et recueille le soufre précipité.

Rowan mélange les eaux d'écoulement avec de l'acide chlorhydrique, dirige l'acide sulfhydrique, qui se dégage, dans des solutions de mine de cuivre et réduit par oxydation les sulfures précipités (11).

Schott (12) fait remarquer que les résidus sodiques peuvent, après avoir été exposés à l'air, être employés pour la fabrication des ciments de Scott.

Schaffner (13) conseille d'employer les résidus sulfurés à la construction des digues de chemin de fer. Stohmann voudrait les utiliser comme engrais, et Varrentrapp pour la construction des maisons.

---

(1) *Polytechnisches Journal*, t. CXCIX, p. 292.
(2) *Polytechnisches Journal*, t. CCIII, p. 77.
(3) *Polytechnisches Journal*, t. CCVIII, p. 396.
(4) *Polytechnisches Journal*, t. CXXXIX, p. 238.
(5) *Polytechnisches Journal*, t. CLXXXII, p. 457.
(6) *Polytechnisches Journal*, t. CXCI, p. 304.
(7) *Polytechnisches Journal*, t. CCV, p. 74.
(8) Brevet français, 4 mars 1872.
(9) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 1420.
(10) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 340.
(11) *Polytechnisches Journal*, t. CLXXX, p. 48.
(12) *Polytechnisches Journal*, t. CCII, p. 75.
(13) *Polytechnisches Journal*, t. CXCIX, p. 243.

Les eaux des fabriques d'acide oxalique, où ce dernier est préparé au moyen de la sciure de bois, sont, en général, sans danger pour les cours d'eau.

Les eaux qui viennent des fabriques de couleur (1) sont, pour la plupart, fortement colorées, contiennent beaucoup de matières organiques suspendues ou dissoutes; celles qui proviennent des couleurs d'aniline renferment, en outre, de l'arsenic. Mais ces résidus sont souvent transformés en arséniate de soude pour les indienneries.

Les distilleries de goudron font souvent écouler des eaux chargées d'acide phénique qui est nuisible au développement des plantes. Les résidus des distilleries de paraffine tuent les poissons (2).

Les eaux des usines de gaz d'éclairage contiennent de l'ammoniaque, des composés de rhodanium et divers éléments du goudron, qui non-seulement salissent les eaux du fleuve, mais en empoisonnent souvent le lit sur un grand espace; leur action s'étend même jusque sur les puits des alentours (3).

De la masse résultant de l'épuration du gaz, on extrait du soufre, de la chaux, du gaz; elle sert aussi comme désinfectant et dans la préparation du bleu de Prusse, de la chaux et du plâtre; il ne faut pas l'employer pour la réparation des chaussées (4).

Teinturerie. — Imprimerie. — Blanchisserie.

Les bois de teinture et les ingrédients par lesquels on les traite, après avoir subi les diverses opérations auxquelles ou les soumet, sont rejetés presque en totalité hors de la fabrique; les eaux d'écoulement de ces fabriques sont donc chargées principalement de matières organiques. Elles sont surtout remarquables par leur dose d'arsenic qui provient, en partie, de la bouse de vache dont il est fait usage pour les couleurs de garance, et en partie de l'acide employé dans la fabrication.

Les eaux des blanchisseries renferment, en majeure partie, du chlorure de calcium, du sulfate de chaux et des traces de chlorure de chaux; ces eaux sont donc, en général, sans danger.

Fabriques de laine, de coton et de soude.

Dans les fabriques de laine, le lavage, le foulage, la teinture et l'impression fournissent de grandes masses d'eau sale. L'eau du lavage des moutons est très-impure; on n'a cependant pas à s'en préoccuper parce que cette opération n'a lieu que pendant quelques jours de l'année; elle est même souvent remplacée par le lavage de fabrique, dont les eaux d'écoulement sont employées avec avantage à la fabrication du carbonate de potasse. L'arsenic qui se trouve dans ces eaux lui vient du savon impur et du carbonate de soude.

La fabrication du drap ne comporte pas, d'après le rapport de la Commission anglaise, moins de quarante phases différentes. La production de 500 pièces de drap exige 1,600 kilogrammes de carbonate de soude, 60 mètres cubes d'urine, 3,000 kilogrammes de savon, 2,000 kilogrammes d'huile, 1,000 kilogrammes de colle, 2 mètres cubes de sang et d'excréments de pores, 2,000 kilogrammes de terre à foulon, 2,000 kilogrammes d'articles de teinture, 2,000 kilogrammes d'alun ou de tartre; la production de cette quantité de drap fournit 8,000 kilogrammes de graisse de laine et autres impuretés.

De toutes ces matières, une très-petite partie seulement reste sur le drap; la totalité presque entière en est rejetée. Il en est de même pour les eaux des fabriques de tapis et pour celles des fabriques de flanelle qui sont encore plus corrompues.

Les fabriques de laine donnent des eaux beaucoup plus impures que celle de coton; les fabriques de soies produisent peu d'impuretés.

Abattoirs. — Tanneries. — Extraction d'huile. — Fabriques de colle et de savon.

Les eaux des tanneries contiennent de très-grandes quantités d'azote; leur mélange avec

(1) *Polytechnisches Journal*, t. CLXXXXIII, p. 341.
(2) *Polytechnisches Journal*, t. CLXXVII, p. 315.
(3) *Polytechnisches Journal*, t. CCXI, p. 139.
(4) *Polytechnisches Journal*, t. CXXV, p. 159.

les eaux des fleuves n'est donc pas sans inconvénients pour le voisinage par les mauvaises odeurs qu'elles exhalent. Insalubres, parce qu'elles infectent le sol par des matières putrides, les tanneries devraient, ainsi que les abattoirs et les fabriques de colle, être reléguées hors des villes.

Là, leurs résidus, et surtout leurs eaux d'écoulement si précieuses pour l'agriculture, pourraient être aussi beaucoup mieux utilisés (1).

Chevallier propose de sécher le sang en le mêlant avec de la terre ou en le répandant sur le sol pour qu'il s'y infiltre.

Sucquet coagule le sang en lui ajoutant du sulfate ferrique, et le fait sécher au soleil.

Bobierre le traite par les résidus acides de manganèse provenant de la préparation du chlore.

Fry mélange 1 mètre cube de sang avec 40 kilogrammes d'acide sulfurique et fait sécher le caillot. Un emploi plus avantageux pour ce sang, c'est d'en retirer l'albumine.

Les os, la corne, etc., sont traités d'après le brevet de Rice et Drigs, par l'acide phosphorique tribasique, afin d'en extraire la gélatine.

De la solution séparée de la gélatine, on retire ensuite le phosphore par le procédé ordinaire.

Knab traite ces matières animales par l'acide chlorhydrique, à la température de 80 ou 100 degrés, recueille la graisse qui se sépare et transforme le reste en engrais (2).

L'extension que prend de plus en plus le *procédé ammoniacal* (3) rendrait très-avantageux l'emploi de ces résidus azotés pour la préparation de composés ammoniacaux.

Les eaux des savonneries sont chargées de sel ordinaire, de glycérine, d'un peu de graisse et de savon; elles ne seraient donc pas dangereuses, si elles ne contenaient pas souvent 3 milligrammes d'arsenic par litre.

Papeteries.

Les eaux de ces fabriques sont chargées de toutes les impuretés des chiffons, mais ce qui les rend surtout dangereuses c'est le lavage du sparte; dans cette opération, l'eau dissout des quantités notables d'azote et se putréfie très-rapidement. Les cours d'eau qu'elles viennent souiller se couvrent souvent, sur un espace de plusieurs kilomètres, d'une écume épaisse.

Les eaux de lavage du sparte peuvent régénérer le carbonate de soude; à cet effet, on les concentre, on les évapore et on calcine le résidu (4).

Amidonneries. — Fabriques de sucre et d'alcool.

Les recherches faites par Knapp ont constaté que les eaux d'écoulement de trois fabriques de sucre, à Brunswick, versaient, en vingt-quatre heures, dans le fossé de la ville, environ 16 000 kilogrammes de matières organiques renfermant 30 kilogrammes d'azote, 360 kilogrammes de matières inorganiques et 180 kilogrammes de charbon d'os.

Les eaux des fabriques de sucre répandent une odeur de pourri fort désagréable et se couvrent facilement d'une écume compacte. Elles favorisent la putréfaction de l'eau par leur température élevée (30 à 40 degrés) et par leurs grandes quantités de matières organiques azotées. Les organismes inférieurs que la fermentation putride du noir animal développe en quantité considérable se multiplient d'une manière tout à fait extraordinaire lorsqu'ils parviennent dans une eau courante; celle-ci s'en trouve souvent infestée sur des espaces de plusieurs lieues. Même à la lumière du jour, ces organismes développent de grandes quantités de sulfure d'hydrogène en décomposant les matières organiques sulfurées; il se forme ainsi une couche noire et épaisse de sulfure de fer qui se dépose au fond de l'eau. Sur cette couche, il s'en étend une seconde qui est blanche et formée également de soufre. Cette eau fait mourir les poissons.

On sait que le Conseil de la Société allemande des fabricants de sucre de betterave a

(1) *Polytechnisches Journal*, t. CL, p. 320.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IV, p. 937, et t. V, p. 302.

(3) *Polytechnisches Journal*, t. CCVI, p. 56.

(4) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 503 et 652; t. VI, p. 762 et 1422.

fondé un prix de 100 thalers pour la découverte d'un procédé d'assainissement des eaux d'écoulement des fabriques de sucre qui les empêcherait de devenir nuisibles ou incommodantes soit immédiatement, soit plus tard (1).

Les eaux des amidonneries se comportent comme celles des fabriques de sucre.

Dans l'eau qui provient de la fabrication de l'esprit-de-vin se développe, par masses, une algue, le *leptomitus lacteus*, formée de filaments blancs jaunâtres. Cette eau dégage de l'acide sulfhydrique et une forte odeur de pourri. On détruit l'algue en traitant l'eau par la chaux (2).

B. — EAU DE CANALISATION DES VILLES.

Les déchets et résidus des établissements industriels sont la cause principale de l'impureté des fleuves, mais les eaux d'égout des villes y contribuent aussi pour une très-grande part. Dans ces canaux se rendent les eaux des cuisines, des lavoirs, des ateliers, l'eau de pluie qui a lavé les rues dont elles entraînent les ordures, enfin les excréments liquides et solides; ces derniers, lorsque dans la ville sont introduits des water-closets.

La grande quantité de matières azotées dont les cours d'eau sont ainsi souillés les fait entrer, en été, en fermentation putride. C'est ainsi que l'Irwell, sous Manchester, fleuve large de 40 mètres, s'est trouvé, en juillet, couvert d'une écume bourbeuse, compacte, du sein de laquelle s'élevait de grosses bulles qui, en éclatant, remplissaient l'air, à une grande distance autour d'elles, d'odeurs abominables.

La température de l'eau était de 24 degrés quand celle de l'air n'était que de 12 degrés.

Par ces faits, la somme des impuretés organiques est moindre en été qu'en hiver, bien que dans cette dernière saison les sens en soient moins affectés.

On a souvent soutenu que les matières organiques des eaux de canalisation disparaissent entièrement lorsque ces eaux, mêlées à celles d'une rivière, ont coulé ensemble avec elles et sont parvenues à 15 ou 20 kilomètres de leur point de départ. La Commission anglaise a démontré, par des expériences faites sur les fleuves mêmes et dans le laboratoire, que l'oxydation de la matière organique, surtout à la température de 17 degrés, a lieu très-lentement, et qu'aucun fleuve de l'Angleterre n'est assez long pour que les substances organiques y soient rendues inoffensives de cette manière.

En hiver, les fleuves ne se putréfient qu'en partie parce que les matières qu'ils tiennent en suspension se déposent au fond. La vase contient alors souvent 30 pour 100 de matières azotées qui, lorsque vient l'été, entrent en putréfaction et dégagent des gaz d'une odeur infecte. Ces gaz, en s'échappant, entraînent vers la surface de grandes masses d'une ordure noire qui rende le fleuve aussi insupportable à la vue qu'à l'odorat.

La Commission anglaise n'a pas pu démontrer avec précision jusqu'à quel point cet état des cours d'eau est précaire pour la santé de ceux qui habitent dans leur proximité; mais il est incontestable que ces eaux incommodent les sens au plus haut degré, que, de plus, elles causent un grand ennui aux industriels, car elles ne sont bonnes ni au lavage, ni au nettoyage, ni pour alimenter les chaudières à vapeur. Aussi les trente fabriques des vallées du Mersey et du Ribble chiffrent-elles par 211,000 marcs la valeur qu'aurait pour elles de l'eau de rivière pure.

En Allemagne, les fleuves sont plus riches en eau et les fabriques moins nombreuses qu'en Angleterre; pour cette double raison, le danger de l'altération des eaux courantes y est moins grand; néanmoins, il est nécessaire, même en Allemagne, de suivre les conseils de la Commission anglaise et de ne laisser parvenir dans les cours d'eau aucun liquide :

a. qui contient en suspension plus de 30 milligrammes de matières inorganiques ou plus de 10 milligrammes de matières organiques par litre.

b. qui contient plus de 20 milligrammes de carbone organique ou plus de 3 milligrammes d'azote en dissolution.

c. qui, au jour, paraît coloré d'une couleur quelconque, mais bien tranchée, lorsqu'il est porté dans un vase de porcelaine et y forme une couche de 30 millimètres.

(1) *Polytechnisches Journal*, t. CCIX, p. 239.

(2) *Polytechnisches Journal*, t. CXLVI, p. 497.

d. qui tient en dissolution plus de 20 milligrammes d'un métal autre que le potassium, sodium, calcium et magnésium.

e. qui contient soit en suspension, soit en dissolution, plus de 0,5 de milligrammes d'arsenic isolé ou combiné.

f. qui, après avoir été acidulé avec de l'acide sulfurique, contient plus de 10 milligrammes de chlore libre.

g. qui renferme, dans 1 litre, plus de 10 milligrammes de soufre, soit à l'état d'acide sulfhydrique, soit à l'état de sulfure soluble.

h. qui contient un acide quelconque en quantité plus grande que celle qui correspond à 2 grammes d'acide chlorhydrique.

i. ou plus d'alcali que la quantité équivalente de 1 gramme de soude caustique.

Mais comme les eaux acides peuvent être désacidifiées facilement par la pierre à chaux, la craie, etc,, on devrait exclure des fleuves tous les liquides acides, en général.

D'après la nouvelle loi anglaise, celui qui jette dans une eau courante des excréments, ou y fait couler des liquides impurs et nuisibles, est condamné à payer une indemnité à l'État et une amende de 100 à 200 marcs; il paie, de plus, 20 à 40 marcs pour chaque jour qu'a duré la souillure des cours d'eau. La loi n'est pas appliquée dans le cas où le dommage causé est peu considérable (?) ou lorsque le contrevenant emploie des méthodes qui sont reconnues les meilleures pour purifier l'eau (1).

MOYENS POUR REMÉDIER A CES INCONVÉNIENTS.

I. — Dispositions préservatives.

Pour empêcher l'altération des cours d'eau par des résidus solides, restes de charbon, cendre, bois de teinture, balayures, etc., il suffit d'une loi et d'une autorité stricte à l'exécuter.

En considération du prix élevé auquel est actuellement le charbon, on devrait utiliser, pour le chauffage, non-seulement le poussier de charbon (2), mais tous les résidus de combustible, tant des ménages que des fabriques, dont la moitié est souvent formée de coke, à cause de l'état encore défectueux des systèmes de chauffage et du peu de soin qu'on y apporte (3).

Les partisans du système de fosses d'aisances et de vidanges soutiennent que, par ce moyen, on peut préserver les cours d'eau d'être souillés par les matières excrémentitielles. C'est une erreur. Dans les excréments de l'homme, l'azote des matières fécales est à celui de l'urine comme 1 : 8; et s'il est vrai que l'altération de l'eau causée par ces deux sortes de matières ne peut pas être considérée comme proportionnelle à leurs doses d'azote, parce que, dans l'urine, une partie de ce gaz existe à l'état d'urée; il est vrai aussi que la transformation en carbonate d'ammonium que subit l'urée, elle-même, donne lieu à un grand développement de bactéries qui favorisent la putréfaction des autres matières organiques (4).

L'analyse a démontré, de son côté, que, dans les villes pourvues de fosses à fumier et de service de vidange, les eaux d'égout contiennent tout autant de matières putrescibles que celles qui reçoivent les écoulements des water-closets. D'après les recherches de Feichtinger et Pettenkofer, les eaux des égouts de Munich, dans lesquels il est défendu d'introduire des excréments, contiennent plus de matières organiques en solution que celles des égouts de Rugby, dans lesquels aboutissent des cloaques. En conséquence, en excluant des canaux les excréments solides, on ne diminue aucunement les matières putrescibles de leurs eaux; de sorte qu'il faut renoncer à vouloir diminuer la corruption des fleuves par un traitement isolé des matières fécales.

Il a souvent été demandé que les fabriques et les métiers qui fournissent de l'eau impure fussent bannis des villes, ou que leurs eaux ne pussent être dirigées dans les égouts qu'après avoir été désinfectées; cela est impraticable en même temps que peu efficace, car les

(1) *Deutsche Bauzeitung*, t. IV, p. 224.

(2) *Polytechnisches Journal*, t. CXCV, p. 4; t. CC, p. 35; t. CCIV, p. 364; t. CCX, p. 234.

(3) *Polytechnisches Journal*, t. CLXXXVI, p. 75 et 441; t. CLXXXVII, p. 209; t. CCIX, p. 236.

(4) Comparer *Polytechnisches Journal*, t. CCX, p. 121.

eaux qui sortent des cuisines, lavoirs, restaurants, et l'eau de pluie font souvent affluer dans les égouts plus de substances dangereuses que les fabriques. Comme les eaux des industries peuvent être purifiées de la même manière que celles des égouts, leur accès y doit être permis, à moins qu'elles ne contiennent des acides libres ou des quantités notables de métaux vénéneux.

II. — Purification des eaux d'égout et des résidus liquides des fabriques.

Les eaux de canalisation qui reçoivent les matières excrémentielles et autres impuretés des villes, et les eaux d'écoulement des fabriques, prises isolément, peuvent être désinfectées par l'une des trois méthodes suivantes :

1° Par des moyens chimiques.

2° Par la filtration.

3° Par l'irrigation.

Parmi les matières contenues dans les eaux d'égout, les composés azotés et l'acide phosphorique sont celles qui ont le plus de valeur. Ce sont en même temps les plus nuisibles. La quantité de ces corps, que renferment à l'état de dissolution 100 centimètres cubes d'eau d'égout, vaut en moyenne 15 marcs, tandis que la valeur des matières en suspension n'est que de 2 marcs.

Il n'y aurait donc pas de profit à filtrer l'eau pour en retirer ces dernières substances ; cela ne servirait pas non plus à purifier cette eau, car par le seul éloignement de ces corps la purification ne serait qu'imparfaite.

Pour la désinfection des eaux d'égout par des procédés chimiques, le problème se réduit donc à précipiter aussi les matières en dissolution et à transformer le tout en engrais. Nous allons passer en revue les méthodes les plus importantes par lesquelles on a voulu, jusqu'aujourd'hui, atteindre ce but.

Traitement par la chaux. — On mélange l'eau avec un lait de chaux et on la fait couler dans de vastes bassins. La vase très-putrescible qui se sépare est introduite dans des fossés au moyen d'un chapelet ; elle s'y dessèche par l'évaporation et par l'infiltration dans le sol.

Ce procédé est employé en grand à Tottenham, Blackburn et Leicester, où il sert à produire de l'engrais (1).

La chaux diminue la dose des matières dissoutes, mais elle n'enlève pas même la moitié de l'azote,

Le précipité obtenu à Leicester contenait 18.86 pour 100 de carbone, 0.85 pour 100 d'azote total, 0.15 pour 100 d'acide phosphorique. La valeur de 100 kilogrammes de cet engrais est donc environ de 1 marc $^1/_2$, mais en réalité on ne le paie que $^1/_{10}$ de marc. Le procédé est donc absolument défectueux.

Scott (2) mélange l'eau impure avec de la chaux, calcine le précipité, avec lequel il précipite ensuite de nouvelles matières fécales pour rendre plus riche en acide phosphorique l'engrais (3).

Fulda (4) emploie un mélange de 112 parties de chaux et de 1 partie de sel de Glauber.

Smitt (5) précipite avec de la chaux, de la colle, etc., puis refroidit la partie liquide par de l'acide carbonique liquide (!) pour que les matières non précipitables par les réactifs chimiques tombent au fond et que les liquides surnageant puissent s'écouler.

Cob, Coldfield et Abbot (6) élèvent, au contraire, la température de cette eau au moyen d'un courant d'air chaud.

Chaux et fer. — A Nordhampton, les eaux d'écoulement de 40,000 habitants sont mélangées avec du lait de chaux, puis additionnées de chlorure de fer et, lorsqu'elles se sont déposées, filtrées à travers avec une couche de mine de fer. L'eau ainsi traitée s'écoule claire,

(1) Tottenham. — *Sewage ; Guano ; Leicester bricks.*

(2) Brevet anglais du 26 août 1871.

(3) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 395.

(4) Brevet anglais, 13 février 1871.

(5) Brevet anglais, 7 novembre 1871.

(6) Brevet anglais, 4 novembre 1871.

mais elle contient tant de matières organiques qu'elle se corrompt au bout de peu de temps. Aussi est-il défendu de faire couler les eaux ainsi traitées dans le New (1).

Hofmann recommande le chlorure de fer.

Haureaux mélange les eaux venant principalement des lavoirs avec du lait de chaux et du vitriol vert. La vase peut, d'après ce chimiste, être employée comme engrais; elle peut aussi, mélangée avec du poussier de charbon, servir comme combustible.

Bourrow traite les eaux impures par du vitriol vert et du sulfate de chaux (2). Ce procédé est aussi insuffisant que celui par la chaux.

Procédé Holden. — Les eaux d'égout sont traitées partiellement par du vitriol vert, de la chaux, du poussier de charbon, et conduites dans une série de bassins de clarification. L'analyse montre que par ce traitement la quantité de matières organiques se trouve encore augmentée, car une partie des matières qui ne se trouvaient dans l'eau qu'en suspension se dissout. Le précipité sec contient 0.5 pour 100 d'azote et 0.3 pour 100 d'acide phosphorique; il est donc sans valeur.

Procédé Suvern. — 100 parties de chaux sont éteintes avec 300 parties d'eau et mélangées avec 8 parties de goudron, 30 parties de chlorure de magnésium et une quantité d'eau telle qu'il y ait en tout 1,000 parties. Avec ce mélange, on désinfecte, à Berlin, dans l'espace de huit jours, près de 10,000 mètres cubes d'eau.

D'après le rapport de la Commission (3), le mélange ci-dessus se faisait facilement, les précipités se déposaient avec rapidité et l'eau s'écoulait presque sans organismes.

Après un repos prolongé, cependant, des organismes se développent en grand nombre; de sorte que la putréfaction n'est que retardée et non empêchée. Après ce traitement, l'eau contient encore de $2^{mgr}.8$ à 6.6 d'azote organique par litre. Le précipité sec renferme, d'après Liebreich, de 21.1 à 36.2 pour 100 de matières organiques, 0.7 à 1.0 pour 100 d'azote et 1.2 à 1.5 pour 100 d'acide phosphorique.

D'après les expériences de Grouven, ce procédé précipite tout l'acide phosphorique, mais il ne fait disparaître que 38.7 à 41.7 pour 100 d'azote. Le fumier obtenu avec 100 kilogrammes de précipité vaut, d'après Werner, 0.9 de marc; d'après Rœder, il n'a aucune valeur.

La vase précipitée des eaux d'écoulement des fabriques de sucre contient, d'après Stohmann, 0.09 à 0 16 pour 100 d'azote. Sur une grande échelle, le procédé est donc tout à fait inapplicable.

Hille (4) emploie un mélange de 200 parties de chaux, de 250 d'eau et 15 de goudron de gaz. Il est clair que ce procédé ne peut pas être meilleur que le précédent.

Manning mélange l'eau de canalisation avec du charbon animal, de l'alun du carbonate de soude et du plâtre (5).

Procédé dit A B C PROCESS. — MM. Sillar et Wigner, propriétaires du brevet qui a été pris pour ce procédé, traitent les eaux d'égout par un mélange composé d'alun, sang, argile, magnésie, manganate de potasse, argile calcinée, noir animal, dolomite; ensuite ils font agir encore l'électricité et le magnétisme (!).

Les résultats de ce procédé ont été démontrés par l'analyse : les matières en suspension sont enlevées, mais celles en solution sont augmentées; la quantité d'azote n'est pas sensiblement diminuée. L'engrais obtenu à Leicester renferme 25 pour 100 de carbone, 0.5 pour 100 d'acide phosphorique et 1.9 pour 100 d'azote total.

Les 100 kilogrammes valent environ 3.3 de marcs, somme qui ne couvre même pas les frais de fabrication. En outre, la séparation et le séchage du fumier sont très-incommodants par l'odeur repoussante dont ces opérations sont accompagnées; en sorte que, sous tous les rapports, ce procédé est défectueux.

---

(1) *Polytechnisches Journal*, t. CXCVII, p. 373.

(2) Brevet. — *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. V, p. 488.

(3) *Reinigung und Entwæsserung Berlins.* Cahiers III et IV (Berlin, Hirdschwald).

(4) Brevet anglais du 2 décembre 1870.

(5) *Polytechnisches Journal*, t. CXXXIV, p. 158.

Sulfate d'alumine. — A Strond, dans le Gloucestershire, on mélange 100 mètres cubes d'eau d'égout avec 40 kilogrammes d'argile qui a été traité pendant quelques jours par 7 kilogrammes d'acide sulfurique (donc, du sulfate d'alumine impur), on les laisse clarifier et on les filtre sur du coke. L'eau, ainsi que l'a montré l'analyse, n'en est que très-imparfaitement purifiée et entre en putréfaction au bout de quelques jours.

Le sulfate d'alumine a aussi été employé à Asnières, près Paris, par Dumas. L'acide phosphorique est entièrement précipité, mais il reste, d'après Grouven, 67 à 70 d'azote. Durand-Claye veut également précipiter les eaux d'égout par du sulfate d'alumine.

La Commission berlinoise qui a essayé le même procédé en a obtenu des résultats peu satisfaisants. Les organismes ne sont pas détruits, et l'eau en est, au bout de quelque temps de repos, plus remplie qu'auparavant. 1 litre de cette eau contient encore, après le traitement, 78^{mgr}.4 d'azote sous forme d'ammoniaque et 6^{mgr}.7 d'azote organique. L'engrais obtenu, appliqué à une terre cultivée, près de Preskau, en a encore diminué le rendement. Ce procédé ne peut donc pas être employé.

Phosphates. — Forbes et Price mélangent les eaux d'égout avec la solution acide d'un sulfate d'alumine, qu'on trouve principalement dans l'île Alto-Vela, et avec un lait de chaux. Pour 15,000 mètres cubes, il faut employer environ une tonne de phosphate.

Tessié du Motay veut mélanger les eaux d'égout de Paris avec des phosphates solubles et des composés magnésiens et précipiter ainsi les matières contenues dans ces eaux à l'état de phosphate double d'ammoniaque et de magnésie. En présence d'urée, on ajoute du sucrate de baryte ou de chaux, il se formerait du cyanure et du cyanurate de baryte et de chaux qui se transformeraient rapidement en sels ammoniacaux. Le potassium est précipité au moyen du silicofluorure d'ammonium, et les matières organiques par le chlorure d'aluminium qui se forme dans la réaction.

Blanchard, Bang et Provost (1) précipitent par du phosphate de magnésie: Scott emploie le même sel (2).

Sloper (3) fait d'abord fermenter les liquides des cloaques pour en transformer les matières azotées en azotate d'ammoniaque, ensuite il précipite au moyen de sels de magnésie solubles et de phosphates alcalins.

Prange et Witthrid (4) emploient du phosphate de chaux acide et des sels magnésiens. Campbell procède d'une manière analogue (5).

Lupton mélange l'eau avec du charbon et un peu de phosphate de chaux, et filtre (6).

Le procédé de Bobrownicki (7) consiste à rendre l'eau acide et à la mélanger avec une solution de fluorure de silicium, de chlorure de silicium ou de silicate alcalin. Le précipité qui en résulte, et qu'on a appelé *silicoïde*, est ensuite traité de manière à le transformer en ammoniaque.

Wanklyn veut retirer l'ammoniaque des eaux de cloaques par la distillation (8).

Toutes ces méthodes sont insuffisantes pour enlever aux eaux impures leurs matières organiques; par suite, elles ne peuvent servir à les purifier.

Filtration. — La filtration s'opère soit en faisant traverser le filtre par le liquide dirigé de bas en haut par la pression, filtration ascendante, soit en le faisant tomber sur le filtre de haut en bas, filtration descendante.

Kirkmann (9) traite l'eau par l'acide carbonique pour lui enlever sa mauvaise odeur, puis il la filtre sur un lit de fragments de brique qui retient toute l'ammoniaque et les sels (?). L'eau ainsi filtrée est écoulée dans des réservoirs dans lesquels sont placées verticalement

(1) Brevet anglais du 6 février 1872.
(2) Brevet anglais du 20 mars 1872.
(3) Brevets anglais des 4 juin 1870 et 6 février 1871.
(4) Brevet anglais du 6 février 1872.
(5) Brevet anglais du 30 mai 1872.
(6) Brevet anglais du 15 août 1871.
(7) Brevet anglais du 2 mai 1871.
(8) Brevet anglais du 19 décembre 1871.
(9) Brevet anglais du 6 octobre 1870.

des plaques de zinc et de cuivre. A en croire l'inventeur du procédé, le courant provoqué par les plaques métalliques détruirait les dernières traces de matières organiques et l'eau, à la sortie de ce courant, pourrait être employée à tous les usages domestiques. Il est permis, cependant, de douter de ce résultat.

Plasse (1) emploie des courants électriques. Le précipité obtenu par ce procédé se vend sous le nom de *taffo-guano*.

Banks et Walker (2), après l'avoir filtrée, traitent l'eau par l'air et la font couler dans les fleuves.

Millbrun et Browning font filtrer la vase et la dessèchent dans des cornues en agitant (3).

Backett et Cam filtrent l'eau et l'évaporent dans des espaces clos. Murray la fait seulement déposer et utilise la vase. Blackburn agit de même. Margueritte fait passer l'eau par des appareils centrifuges (4).

Tous ces procédés sont également insuffisants et ne promettent aucun profit à ceux qui voudraient les entreprendre.

Les nombreuses expériences faites par la Commission anglaise ont démontré que, par la filtration ascendante à travers le sable, l'eau d'égout ne peut pas être suffisamment purifiée pour pouvoir couler sans inconvénient dans les fleuves.

Filtration ascendante d'eau d'égout de Londres à travers une couche de sable de 4m.47.

1 LITRE CONTENAIT EN MILLIGRAMMES		CARBONE ORGANIQUE	AZOTE ORGANIQUE	AMMONIAQUE	AZOTE SOUS FORME DE NITRATES ET DE NITRITES
Avant la filtration.....		43.8	24.8	55.6	0
Après la filtration	le 11 octobre.....	37.4	11.5	31.7	17.9
	le 19 —	31.6	8.6	40.8	2.4
	le 25 —	29.1	9.6	37.5	2.4
	le 1er novembre.....	43.6	20.2	52.8	0
	le 8 —	36.0	21.8	60.4	0

Pour que l'eau de canalisation puisse être filtrée d'une manière efficace, il est nécessaire que l'oxygène de l'air puisse pénétrer dans l'intérieur du filtre, ce qui ne peut avoir lieu dans la filtration ascendante. On pourrait obtenir cet effet en opérant la filtration sur deux filtres employés alternativement pendant six ou douze heures. Dans l'intervalle, l'air pourrait pénétrer librement dans le filtre.

La filtration descendante et intermittente à travers du sable purifie l'eau d'une manière

Résultats de la filtration descendante et intermittente.

1 LITRE CONTENAIT EN MILLIGRAMMES		CARBONE ORGANIQUE	AZOTE ORGANIQUE	AMMONIAQUE	AZOTE EN NITRATES ET NITRITES
Avant la filtration.....		43.9	24.8	55.6	0
Après la filtration	le 22 février.....	8.3	1.1	0.2	36.2
	le 1er mars.....	7.1	0.8	0.1	47.3
	le 8 —	6.6	1.4	0.1	34.3

(1) Brevet anglais du 26 octobre 1871.
(2) Brevet anglais du 27 septembre 1871.
(3) Brevet anglais du 11 octobre 1871.
(4) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 78 et 1271.

satisfaisante si l'opération est réglée de manière que la quantité d'eau sur laquelle on agit ne dépasse pas 33 litres par 1 mètre cube de filtre, dans vingt-quatre heures. Cette condition étant remplie, les matières organiques de l'eau sont transformées en eau, acide carbonique et acide azotique.

Certaines terres se comportent comme le sable; d'autres ont un grand pouvoir absorbant pour les matières organiques, mais n'en permettent pas l'oxydation. La tourbe purifie moins bien que le sable.

Pour désinfecter les eaux d'égout d'une ville de 10,000 habitants pourvue de water-closets, il suffirait de 2 hectares de terrain. Le sol doit être bien drainé jusqu'à 2 mètres de profondeur, la surface en doit être bien aplanie et divisée en quatre sections égales, destinées à recevoir successivement l'eau et à la conserver, chacune, pendant six heures. Le défaut de ce procédé est que la valeur qu'on pourrait retirer de ces eaux impures, en transformant les impuretés en engrais, est entièrement perdue; il est, en outre, à craindre que le terrain employé, devenant impropre à porter des végétaux, ne produise des émanations malsaines.

Irrigation. — Tous ces inconvénients sont écartés par la méthode d'irrigation. Il faut environ 4 hectares de terrain pour purifier et utiliser les eaux d'écoulement d'une localité de 1,000 personnes. En Angleterre, on adopte, en général, 3 millimètres pour la hauteur de la pluie par jour, c'est-à-dire un peu plus de 1 mètre par an. En Allemagne, cette hauteur est moindre; par suite, il y faudrait employer plus d'eau de canalisation.

Le système d'irrigation le plus ancien, au moyen de tuyaux de fer souterrains, et de la distribution des eaux à l'aide d'outres et de lances, est aujourd'hui abandonné. On lui substitue les systèmes suivants, qui se sont montrés beaucoup plus efficaces.

Le système *des pentes et interceptions* (*catchwork-system*) s'emploie avec succès dans les localités montagneuses ou situées sur des collines, et dont la pente varie entre $^1/_{20}$ et $^1/_4$; $^1/_{12}$ est le rapport le plus favorable.

Sur les terrains ainsi inclinés, on creuse des fossés dans une direction horizontale et à 15 mètres de distance les uns des autres. Des fossés les plus élevés A (Fig I) où elle est

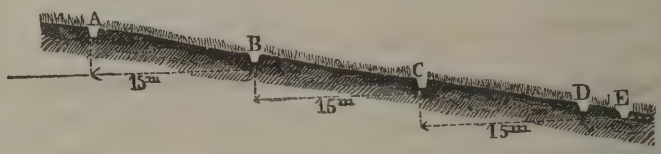


Fig. I.

amenée, l'eau, en débordant, s'écoule sur la pente et tombe dans les canaux les plus rapprochés B; de là elle descend dans les canaux C, et ainsi de suite; elle parvient enfin dans les canaux D, E dont, le plus souvent, elle s'écoule complétement pure.

Système des gouttières (*pane and gutter system*). — C'est celui qui est employé dans le nord de l'Italie pour l'agriculture. Il convient pour des terrains d'une pente plus faible.

Les fossés principaux A (Fig. II) sont dirigés suivant la plus grande pente, et dans une direc-

Fig. II.

tion à peu près perpendiculaire à ces fossés sont creusées des gouttières plus petites. L'eau, en sortant du fossé principal A, se distribue dans les gouttières où des planchettes d'étiage la forcent de se répandre sur le terrain bien aplani dans toutes les directions jusqu'à ce qu'elle parvienne dans le fossé collecteur par lequel elle s'écoule.

Système des crêtes et sillons (*bed-system, ridge and furrow*). — On travaille le terrain de manière qu'il présente une suite de saillies et de creux. Du fossé principal A (Fig. III), l'eau se rend dans le fossé collecteur B. La pente sur laquelle elle coule varie de $^1/_{20}$ (Lodge-Farm)

Fig. III.

à $^1/_{120}$. Dans la ferme à irrigation près d'Aldershott, où l'on cultive diverses plantes, on emploie aussi le système des gouttières. Dans ce cas, on a pour principe de ne pas laisser l'eau affleurer les plantes. La purification de l'eau par ce procédé est moins complète que par les autres systèmes.

Parmi les résultats obtenus jusqu'à ce jour par l'irrigation, nous mentionnerons les suivants :

Le Conseil de santé de Rugby, qui compte plus de 8,000 habitants, a pris à ferme 26 hectares d'un terrain sablonneux superposé à un sol argileux. Elle paie 225 marcs par hectare. Sur ce terrain, sont désinfectés journellement 900 mètres cubes d'eau d'égout; donc, par an et par hectare, 1,200 mètres cubes. Une partie du terrain est, de plus, affermée à raison de 500 marcs l'hectare. L'analyse a montré que l'eau est purifiée d'une manière satisfaisante.

La ville de Warwick compte 11,000 habitants et 2,400 maisons, dont 2,000 communiquent avec l'égout. 2,700 mètres cubes d'eau de cet égout sont dirigés, chaque jour, sur 40 hectares de terrain, ce qui fait 25,000 mètres cubes par an et par hectare. Le terrain sur lequel on fait couler cette eau est de mature argileuse, d'une couleur jaune grisâtre et tellement compacte que l'eau ne peut s'y infiltrer et se répand sur les prairies voisines. Malgré ces circonstances défavorables, l'analyse a trouvé l'eau ainsi traitée suffisamment pure.

A Norwood, ville habitée par 4,000 personnes, on fait couler les eaux d'égout sur 12 hectares d'un terrain argileux. Les prairies d'arrosement donnent, par an, cinq à six coupes de ray-gras italien. Lehfeld affirme qu'on en tire aussi jusqu'à 13.5 kilogrammes par an de betteraves lourdes. Le terrain occupé pour l'irrigation a rapporté, en 1869, 1,250 marcs, tandis qu'il n'avait jamais été loué auparavant plus de 45 marcs. La valeur de l'eau d'égout est donc de 3.8 de marcs par an et par personne. L'analyse a montré que cette eau peut, sans aucun danger, être introduite dans les fleuves.

A Penrith, 8,000 habitants, les eaux d'égout coulent sur 32 hectares d'un terrain sablonneux et argileux bien drainé. Une très-grande quantité de bœufs et de moutons broutent l'herbe abondante qui croît sur ce terrain. La purification est également bonne.

Sur la ferme Aldershott, les eaux d'écoulement de 7,000 adultes, dont la quantité est de 700 mètres par jour, sont dirigées sur 33 hectares d'un terrain stérile (90 pour 100 quartz, 3 oxyde de fer et 2 matières organiques).

La moitié de ce terrain est semée de ray-gras et l'autre moitié de betteraves, choux, céleri et autres légumes. L'eau qui pénètre dans le sol est éloignée par des tuyaux posés à une certaine profondeur. Quelques parties du terrain sont affermées à des cultivateurs du voisinage à raison de 1,000 marcs l'hectare.

L'herbe donne quatre à cinq coupes par an, chacune de 200 à 250 kilogrammes par are. Les eaux d'égout ont donc une valeur d'environ $3^{marcs}.5$ par an et par personne.

A Craydon, sur les prairies de Beddington, 100 hectares d'un terrain siliceux reçoivent, depuis huit ans, les eaux d'égout de 30 à 40,000 personnes, c'est-à-dire environ 20,000 mètres cubes par jour. Ce terrain fournit, chaque année, cinq coupes de 20 à 25,000 kilogrammes de ray-gras par hectare.

On y cultive aussi avec succès le froment et la betterave; le cresson de fontaine paraît tout particulièrement propre pour la purification des eaux dont il tire profit pour sa croissance. L'analyse a démontré qu'en hiver le sol de cet endroit, à cause de sa porosité, suffit seul pour purifier l'eau d'égout. Chaque hectare du terrain employé à cette purification rapporte, en moyenne, par an, 1,500 à 2,000 marcs.

Les essais d'irrigation faits près de Berlin ont montré que, dans le nord de l'Allemagne aussi, le sol le plus ingrat devient, par l'arrosement avec les eaux d'égout, d'une fertilité surprenante en herbes et en légumes. Ainsi, 1 hectare du terrain employé rapporta 776 marcs en herbe, 483 en salade de laitue, 2,700 en céleri, 2,975 en salade de chicorée et

2,790 en concombres. Les légumes s'y développent, de plus, très-rapidement, ce qui fait qu'ils sont très-tendres et d'un excellent goût.

Les récoltes fournies par le terrain d'irrigation de Dantzig, et qui ont été exposées, à Francfort, pendant la réunion de la Société allemande pour la salubrité publique, ont également dépassé toute attente.

A l'École vétérinaire de Berlin, on a fait des expériences avec l'herbe des terrains d'irrigation en l'employant comme fourrage pour les vaches. Or, non-seulement cette verdure a été reconnue inoffensive, mais il a été prouvé que c'est un fourrage très-bon et très-nourrissant pour les vaches à lait.

L'opinion soutenue par Cobold et quelques autres, que, par l'irrigation des champs cultivés, les animaux et l'homme sont atteints de vers intestinaux, ne s'est confirmée nulle part (1).

Les adversaires de l'irrigation soutiennent que les terrains employés à cet effet produisent des miasmes et peuvent ainsi devenir dangereux pour les populations voisines. La Commission anglaise a fait des relevés à Édimbourg, Craydon. Norwood et Barking pour rechercher l'influence du système d'irrigation sur la santé publique en ces diverses localités: elle n'a pu constater nulle part que cette influence fût nuisible. En 1868, le choléra régnait sur quelques points du nord de Londres; les eaux de canalisation de ces quartiers étaient constamment dirigées sur les terrains de la Lodge-Farm, près Barking; mais aucun cas de choléra n'a surgi dans cette ferme ou dans son voisinage. Comme preuve combien l'eau d'égout purifiée par l'irrigation trahit peu son origine, on a raconté qu'elle est souvent bue. Elle est, en réalité, plus pure que la plupart des eaux de puits des villes.

A Norwood, les champs d'irrigation sont traversés par un chemin pour piétons. Ce chemin est très-fréquenté, et souvent, le dimanche surtout, la population le choisit pour promenade de plaisir.

De même, à Francfort, un système d'irrigation a été exécuté d'une manière remarquable par les ingénieurs Gordon et Lindley.

La Société hygiénique allemande, pendant sa réunion dans cette ville, le 16 septembre de cette année, n'a rien trouvé de dangereux pour la santé publique dans les eaux ainsi traitées, rien surtout de ce qui rappelle les mauvaises odeurs qu'exhalent ordinairement les ruisseaux des villes. (Voir le tablean ci-contre, p. 463.)

La comparaison de ces résultats montre que, par tous les systèmes mentionnés, on peut débarrasser les eaux impures de leurs matières organiques en suspension; mais, pour ce qui est de celles en dissolution, par les procédés chimiques, on n'est pas encore parvenu jusqu'à présent à les réduire même de la moitié. La filtration ascendante est également tout à fait insuffisante; la filtration descendante et l'irrigation donnent seules des résultats satisfaisants (2).

Mais ce qui mérite tout particulièrement d'être remarqué, c'est que par l'irrigation, qui d'ailleurs est encore susceptible d'amélioration, on utilise déjà, pour l'agriculture, les 90 pour 100 des résidus de toute nature provenant des localités habitées, tandis que, par le meilleur parmi tous les autres procédés de purification, 10 ou 20 pour 100 de ces matières peuvent à peine être utilisés.

Il est donc établi que le meilleur moyen pour éloigner des villes les eaux impures provenant tant de l'industrie que des cloaques, c'est de les conduire, à travers des tuyaux, sur des champs d'irrigation. Ce procédé est en même temps celui qui coûte le moins et qui utilise le mieux les diverses matières contenues dans les eaux; cette méthode, enfin, est la meilleure au point de vue sanitaire.

On parle beaucoup de l'appauvrissement des terres et de la perte de millions de kilogrammes de matières à fumier que cause la canalisation des villes. Ne serait-il pas plus logique de s'en prendre à l'état arriéré de l'agriculture, qui ne sait pas encore utiliser ces matières, bien que de nombreuses expériences faites à Londres, à Berlin, à Dantzig aient démontré

(1) *Polytechnisches Journal*, t. CCIII, p. 160.

(2) V. *Polytechnisches Journal*, t. CCX, p. 141.

Expériences de désinfection des eaux de canalisation.

	ONT ÉTÉ ÉLOIGNÉS SUR 100 PARTIES DE		
	MATIÈRES ORGANIQUES SOLUBLES		MATIÈRES ORGANIQUES EN SUSPENSION
	CARBONE	AZOTE	
Par les procédés chimiques.			
Au moyen de la chaux, en moyenne	27.7	43.7	80.6
— de la chaux et du chlorure de fer	51.1	37.1	99.8
— de l'A B C *process*	32.1	54.3	92.0
— du sulfate d'alumine	3.8	48.0	79.0
— du procédé Holden	28.3	0	100.0
— de la filtration ascendante	26.3	43.7	100.0
— — descendante	72.8	87.6	100.0
Par l'irrigation.			
A Rugby, sol tendre	72.3	92.9	96.0
A Warwick, sol argileux compacte	71.7	92.9	100.0
A Norwood, sol argileux	65.0	89.6	100.0
A Peurith, sol argileux tendre	75.0	75.1	100.0
A Aldershott, sol sablonneux	80.9	77.2	93.7
A Craydon, sol siliceux	67.4	85.1	100.0
— —	»	91.8	»

que le terrain le plus stérile peut, par l'irrigation avec les eaux de canalisation, être changé en un jardin fertile?

En parlant de la ville de Hanovre, nous avons déjà dit dans quel mauvais état elle se trouve sous ce rapport. Le sol y est infecté par les cloaques, qui s'y trouvent partout dans un état déplorable, par les ruisseaux, les égouts et les fosses d'aisances. Toutes ces sources d'impuretés infiltrent annuellement, dans le sol, 50 millions de kilogrammes d'excréments en décomposition, qui empoisonnent les puits (1) et l'air, et qui préparent le terrain à produire la phthisie, la fièvre typhoïde et autres maladies zymotiques. Plus d'un habitant de cette ville frémirait d'horreur s'il savait que même l'eau qu'il boit tous les jours contient 10 pour 100 d'urine en décomposition, et qu'elle n'est peut-être autre chose que de l'eau d'égout filtrée; s'il savait que dans la chambre qu'il habite l'air est chargé des miasmes les plus dangereux.

L'urgence d'une conduite d'eau pour la ville de Hanovre est, d'ailleurs, maintenant généralement reconnue; mais il faudrait qu'en même temps le sol, comme cela s'est fait avec tant de succès à Dantzig et à Francfort, fût desséché au moyen d'un système de tuyaux posés à une grande profondeur; il faudrait, en outre, que l'on supprimât toutes les causes d'infection. Les fosses d'aisances doivent être défendues; il faut ne laisser aux habitants que le choix entre les tinettes et les water-closets.

On répondra sans doute que les dépenses qu'exigerait l'introduction de ces mesures, simultanément dans toute la ville, serait trop grande pour ses ressources. Eh bien! c'est là une erreur.

A Cardiff, l'établissement d'une conduite d'eau et d'une canalisation a fait baisser la mortalité de 33.2 à 22.6 par 1,000, et à Newport de 31.8 à 21.6.

Pettenkofer a calculé que si, à Munich, on pouvait, par ces mêmes mesures, faire baisser

(1) *Das Trinkwasser*, par F. Fischer (Hannovre, Hahn).

seulement la mortalité de 3 pour 1,000, il mourrait dans cette ville 510 personnes de moins chaque année.

D'après des observations faites pendant plusieurs années dans les hôpitaux, il faut compter, pour chaque cas de décès, 34 cas de maladie de 20 jours de durée chacune. On peut admettre que le nombre des cas de maladie diminue dans la même proportion que celui des décès et que, ce dernier s'abaissant de 510, les cas de maladie serait chaque année diminués de 17,340, et leur durée de 346,800 jours. En ne comptant, en moyenne, que 1 florin pour la perte causée par chaque journée de maladie, la ville économiserait 346,800 florins par an, ce qui, avec les intérêts que ce capital peut rapporter, constitue une somme annuelle de 6,936 000 florins. Ainsi, la canalisation et une distribution d'eau pour la ville de Munich, qui a 170,000 habitants, pourrait coûter 13 millions de marcs, et ce serait un capital très-bien placé (1).

Dans ce calcul, il faut encore tenir compte des frais d'inhumation, des secours aux veuves et orphelins, de la perte en force productrice, enfin de la misère profonde dont, par cette mesure de prévoyance, on pourrait préserver tant de familles.

MÉMOIRE SUR LE ROLE DU PHOSPHORE ET DES PHOSPHATES DANS LA PUTRÉFACTION (2).

Par M. Jules Lefort,

Membre de l'Académie de médecine.

L'Académie de médecine, dans sa séance du 20 janvier dernier, a soulevé incidemment, à l'occasion d'une communication récente de MM. Gosselin et A. Robin, sur la fermentation ammoniacale de l'urine, l'une des questions qui, depuis plus d'un siècle, ont fourni le sujet de travaux aussi nombreux que contradictoires : c'est que l'explication rationnelle des phénomènes des fermentations, où s'accomplissent tout à la fois des faits physiologiques et des actions chimiques, est, ainsi que l'a dit si judicieusement notre honorable collègue M. Bouillaud, *aussi grosse* que le *monde*. Et comment en serait-il autrement, lorsqu'on sait, à l'avance, que les mutations qui interviennent sous l'influence des ferments sont la conséquence des grandes lois que la nature impose sans cesse aux êtres organisés et aux matières organiques!

Depuis un certain nombre d'années, le monde savant assiste, attentif, à des débats qui ne tarderont peut-être pas à soulever le voile qui couvre encore l'origine des ferments, et ce ne sera pas l'un des moindres titres de gloire de MM. Pasteur, Fremy et Trécul, d'avoir cherché à apporter la lumière là où existait la plus grande obscurité; aussi aujourd'hui toute remarque nouvelle, si minime qu'elle soit, sur l'un des points de la fermentation générale, peut-elle servir utilement de matériaux pour la construction d'un édifice qui trouve tant de peine à s'achever.

Dans le Mémoire que j'ai l'honneur de soumettre au jugement de cette Académie, je n'accompagnerai pas partout mes devanciers : je ne demanderai pas, par exemple, au ferment d'où il vient, mais je m'informerai avec soin, en ce qui concerne la putréfaction, des moyens qu'il emploie pour se multiplier, et surtout de ce qu'il est capable de faire dans des circonstances données : c'est assez dire que je laisserai complétement de côté toute question relative à la génération spontanée.

§ I. — *Multiplication du ferment de la putréfaction.*

Les chimistes sont généralement d'accord pour considérer les phosphates, qui font toujours partie de la levûre de bière, comme indispensables pour l'accomplissement régulier de la

(1) Pettenkofer, *Werth der Gesundheit für eine Stadt* (Brunswiçk, Vieweg).

(2) Lu à l'Académie de médecine, le 24 février 1874,

fermentation alcoolique; aussi M. Pasteur, qui a plus particulièrement étudié cette partie de la question, a-t-il admis que les phosphates étaient de véritables aliments pour les ferments, puisque, sans leur présence, les cellules ne pouvaient pas se former, et partant, la fermentation était incapable de s'établir.

Mais ce qu'on sait un peu moins aujourd'hui, c'est le rôle que jouent ces mêmes sels pendant la fermentation putride : ainsi, en ce moment, on se demande dans quelles limites les phosphates participent à la putréfaction : connaissant la facilité avec laquelle les infusoires des ferments absorbent l'oxygène, ces sels minéraux ne subissent-ils pas une réduction partielle, réduction qui se trouverait confirmée de prime abord par l'odeur fétide et la phosphorescence des matières organiques putréfiées? Tels sont les points que je me propose d'aborder dans ce travail.

Permettez-moi d'abord un très-court historique.

A l'époque où se discutait, dans cette enceinte, l'importante question de l'infection purulente, c'est-à-dire dans le courant de l'année 1871, M. Gosselin s'exprimait ainsi (1) : « Le « fait de la coïncidence de l'ostéomyélite et de l'infection purulente s'étant trouvé pour moi « hors de toute contestation, dès 1855, il m'était permis de demander pourquoi et comment « l'ostéomyélite suppurante, et je tiens à ajouter suppurante aiguë, provoquait si souvent et « si facilement l'infection purulente. Entraîné par mes opinions sur la septicémie, autorisé « par ce qu'il y a de particulier dans la putrescence de la substance grasse de la moelle, « par quelques expériences sur les animaux, consistant à placer sous leur peau des portions « de moelle suppurée, j'ai expliqué cette coïncidence par le développement possible, aux « dépens de la substance médullaire enflammée, suppurée et gangrenée, du poison septique « dont l'absorption occasionne l'influence purulente. Je n'ai jamais entendu dire que la « moelle eût seule la propriété de fournir ce poison, je reconnais que d'autres parties de « notre organisme peuvent le fournir aussi lorsqu'elles entrent en suppuration. Mais je suis « obligé d'admettre qu'aucun tissu ne jouit de cette propriété à un plus haut degré que celui « de la substance médullaire des grands os de notre économie. »

Je reviendrai tout à l'heure sur l'explication du fait signalé par M. Gosselin.

En 1866, M. Collas, pharmacien à Paris (2), a montré que la colle de poisson dissoute dans l'eau, contenant une petite quantité de phosphate de chaux gélatineux en suspension, se putréfiait dans un temps beaucoup plus court que celle qui était normale. Ce chimiste a découvert, en outre, que de la viande fraîche de bœuf, hachée avec un peu de phosphate de chaux, était entrée en putréfaction après trente heures, tandis qu'une autre portion de viande non mélangée de ce sel n'avait subi la putréfaction que le septième jour.

Les expériences de M. Collas sont de la plus rigoureuse exactitude, ainsi que j'ai pu m'en assurer, en opérant, soit avec la gélatine, soit avec la chair des mammifères, qui sert de nourriture journalière à l'homme. De plus, j'ai reconnu que le phosphate de chaux activait davantage la fermentation putride que le phosphate de magnésie et les autres sels de cette nature. M. Pasteur a déjà constaté que le phosphate de magnésie employé seul ne donnait pas les mêmes résultats que la cendre de la levûre de bière : ce fait s'explique tout naturellement parce que celle-ci contient du phosphate de chaux, que les organismes inférieurs s'approprient pour se multiplier.

J'ai encore remarqué qu'avec les sels terreux, tels que les bicarbonates de chaux et de magnésie, le sulfate de magnésie et les nitrates de chaux et de magnésie, la putréfaction de la gélatine et des chairs musculaires n'était généralement pas accélérée, quelquefois même elle était un peu retardée. Dans tous les cas, elle change un peu de nature, c'est ce que j'ai surtout observé avec le sulfate de chaux : ainsi la gélatine absolument privée de sulfate et additionnée de phosphate de chaux développe seulement une odeur comparable à celle des eaux marécageuses; mais si l'on y ajoute en plus un peu de sulfate de chaux, l'odorat et les réactifs y décèlent la présence du sulfhydrate d'ammoniaque ou d'un sulfure quelconque. C'est que, dans cette dernière circonstance, il s'est opéré une réduction partielle de l'acide

(1) *Bulletin de l'Académie de médecine*, t. XXXVI, p. 190, 1871.

(2) *Moniteur scientifique* du docteur Quesneville, t. VIII, p. 365, 1865.

sulfurique : je montrerai plus loin que les phosphates placés dans le même cas ne se réduisent jamais.

M. Collas considère donc, comme M. Pasteur, que si le phosphate de chaux active la putréfaction, c'est qu'il contient un des éléments nécessaires au développement des sporules suspendus dans l'air. Ces sporules, pénétrant partout, se fixent, dit-il, sur les surfaces humides, et facilitent, en donnant naissance aux mucédinés et aux microzoaires, la décomposition des matières animales.

Si cette théorie est exacte, et j'en suis convaincu à l'avance, les secrétions normales de l'organisme les plus saturées de phosphates, comme l'urine, ne doivent pas se putréfier différemment des mêmes secrétions dans lesquelles on a ajouté du phosphate de chaux; c'est précisément ce que j'ai observé : ainsi, lorsqu'on abandonne à l'air de l'urine normale additionnée de phosphate de chaux gélatineux, l'alcalinité du liquide ne se déclare pas plus vite qu'avec de l'urine qui n'a rien reçu. L'urine a donc naturellement assez de phosphate de chaux pour nourrir les microzoaires qui se développent ensuite au moyen des substances albumineuses.

D'autre part, si le phosphate de chaux est le principal agent de multiplication du ferment animal, les masses charnues qui contiennent le plus de ce sel doivent encore se décomposer plus vite que celles qui en renferment moins, ou bien dans lesquelles l'acide phosphorique est uni aux alcalis (potasse, soude); c'est encore ce que les usages ordinaires de la vie nous indiquent chaque jour. On sait en effet que, toutes choses égales d'ailleurs, la chair de poisson s'altère plus vite que la viande de boucherie. Or, si m'aidant des analyses de M. de Bibra je compare la quantité et la qualité des cendres fournies par ces matières alimentaires, je constate que 100 parties de cendres de perche et de carpe donnent 44.34 et 42.20 de phosphates terreux, tandis que le même poids de cendres de bœuf et de veau en fournissent seulement 20.60 et 16.40; mais, par contre, la chair de ces mammifères est d'un tiers plus riche en phosphates alcalins que la chair des poissons.

J'ai dosé la proportion d'acide phosphorique combiné que contient la chair musculaire de certains poissons de mer, tels que la raie et le maquereau, et je dois dire que je l'ai toujours trouvée supérieure à celle qui existe ordinairement dans la chair des mammifères; en voici quelques exemples empruntés à un autre travail entrepris à un point de vue différent (1) :

Acide phosphorique pour 100 parties de chair fraîche.

Raie	0.514
Maquereau	0.532
Bœuf (filet)	0.395
Veau (filet)	0.374
Porc (filet)	0.430

Ces expériences m'amènent à conclure qu'indépendamment de l'organisation propre à son tissu, une chair musculaire quelconque, mammifère ou poisson, se décompose d'autant plus vite à l'air qu'elle est plus riche en phosphates.

Ainsi, le ferment animal a, comme le ferment végétal, un besoin indispensable de phosphates terreux, et surtout de phosphate de chaux, pour se multiplier, et ce besoin est tel que les microzoaires attaquent les phosphates les plus insolubles et les plus résistants. Voilà pourquoi la matière organique la plus rapprochée des os se putréfie plus vite que les parties charnues de l'organisme, suivant l'importante observation de M. Gosselin. Ce n'est pas parce que les os contiennent de la moelle que la putréfaction est plus active, la moelle est un composé d'acides gras et de glycérine qui ne subit pas, à proprement parler, la fermentation putride, mais c'est parce que la partie centrale de l'os, moins dense et plus facilement attaquable que le périoste, et, au contraire, plus riche en substance organique que ce dernier, d'après M. Fremy, cède plus aisément du phosphate de chaux au ferment.

Mais l'action du ferment animal sur les phosphates se borne-t-elle à une simple adjonction de ces sels dans l'organisation des infusoires? D'autre part, comme ces êtres microscopiques

(1) *Société de médecine légale*, séance du 12 janvier 1874.

sont si avides d'oxygène, ne peuvent-ils pas réduire les phosphates, de manière à donner raison aux auteurs qui enseignent chaque jour que la putréfaction donne toujours naissance à de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable? C'est ce problème que je vais essayer de résoudre dans un deuxième paragraphe.

§ II. — *Odeur alliacée et phosphorescence des matières animales putréfiées.*

Les rapports d'exhumation juridique et autres signalent quelquefois une odeur spéciale, très-fétide, se rapprochant plus ou moins de celle de l'ail, que répandent les cadavres en putréfaction. D'autre part, les médecins et surtout les chirurgiens savent que cette odeur n'est pas seulement l'un des attributs de la mort, car l'ouverture, sur le vivant, de certains foyers purulents laisse souvent sentir la même odeur, et récemment, M. Henri Roger, à l'occasion de la discussion (1) sur la thoracocentèse, dans cette Académie, mentionnait l'odeur alliacée que répandait le pus provenant d'une ponction dans la poitrine d'une malade affectée d'un pyopneumothorax spontané.

Enfin, Liebig a indiqué depuis longtemps que pendant la putréfaction de la fibrine musculaire il se produit de l'hydrogène et un corps à odeur repoussante, sur la nature duquel ce chimiste ne s'explique pas.

Mais la phosphorescence des matières animales en décomposition est, à son tour, un phénomène qui n'offre pas moins d'intérêt, pour la marche de la putréfaction, que l'odeur alliacée dont je viens de parler. On sait, en effet, que la fermentation putride s'accompagne parfois d'une très-légère émission de lumière de la substance, et dont la cause n'a pas été recherchée, du moins que je sache, par la voie de l'expérimentation.

Or, si l'on tient compte et de l'odeur alliacée et de la phosphorescence des matières animales en putréfaction, il n'est pas possible que l'on n'y soupçonne pas déjà les effets d'une cause unique qui serait due à la présence d'un composé phosphoré quelconque. Mais jusqu'à ce jour on avait semblé admettre que l'odeur alliacée provenait de l'un des dérivés du soufre, l'hydrogène sulfuré par exemple, et que la phosphorescence avait pour origine la combinaison de l'hydrogène et du phosphore, qui s'enflamme spontanément à l'air. Tels sont les points que j'ai voulu éclaircir, et je vais commencer par la phosphorescence.

Avant toutes choses, j'ai dû me préoccuper de l'état du phosphore dans l'économie animale, et voici le résumé des expériences que j'ai faites à cet égard.

Lorsqu'on épuise par de l'eau distillée bouillante de la chair musculaire fraîche de bœuf, de veau, de mouton, de porc, de maquereau, de raie, de brochet ou de carpe, on obtient une décoction qui, convenablement rapprochée, filtrée et acidulée légèrement par l'acide acétique, précipite très-abondamment par l'acétate d'urane; c'est du phosphate d'urane.

D'autre part, si l'on reprend le résidu ainsi épuisé, et si on le détruit avec l'acide nitrique fumant, après l'avoir rapidement séché à l'étuve, on obtient une nouvelle liqueur qui, traitée comme la précédente par l'acétate d'urane, ne précipite généralement pas de phosphate d'urane.

On pourrait donc déjà affirmer que dans la chair musculaire des animaux, en général, le phosphore existe constamment à l'état de phosphates alcalins ou terreux; mais cette constitution n'est pas aussi simple. En effet, les analyses chimiques démontrent que l'organisme contient dans ses diverses parties, et surtout dans le cerveau, le sang et les muscles, une substance assez mal définie jusqu'à ce jour, mais qui possède certainement du phosphore à l'état de corps simple uni intimement avec la molécule organique; c'est le *protagon*, corps complexe qui a reçu encore, suivant les expérimentateurs, le degré de pureté, et les matières où il a été observé, les noms de *lécithine*, de *cérébrote*, de *myélocome*, de *cérébrine*, etc., et qui est constitué par un alcaloïde animal phosphoré, la *névrine*, que la synthèse est parvenue à produire récemment de toutes pièces.

Dans l'hypothèse que la phosphorescence est due à la formation d'un phosphure d'hydrogène pendant la putréfaction, ce corps est-il produit par les phosphates normaux ou par le phosphore du protagon? Voici la réponse à cette question.

(1) *Bulletin de l'Académie de médecine*, 2e série, t. XXXVII, p. 614, 1872.

Dans un flacon de verre fort, une bouteille ou une carafe de la contenance de 1 litre environ, j'introduisais un poids de 150 à 200 grammes de la matière animale fraîche que je voulais faire putréfier. Mais afin de fixer les parties volatiles qui s'échappaient pendant la fermentation, j'adaptais à la bouteille, à l'aide d'un petit tube recourbé, un large tube en U contenant une solution étendue et neutre de nitrate d'argent. L'appareil était ainsi abandonné à lui-même à toutes les variations de la température ambiante, et cela pendant plusieurs mois et même des années entières. Par ce moyen, la fermentation putride se développait lentement, à l'abri du contact de l'air, d'une manière à peu près incessante, et tous les gaz venaient fixer sur l'argent les matières odorantes qu'ils entraînaient. J'avais donc ainsi la certitude que la réduction des phosphates normaux ou même accidentels ne serait pas contrariée par l'intervention de l'oxygène ambiant.

J'ai encore varié ce genre d'expérience, en plaçant sous une cloche de verre la matière animale dans une capsule spacieuse et, au-dessus de celle-ci, une autre capsule plus petite contenant également une solution de nitrate d'argent, afin de faire absorber la plus grande partie des gaz dégagés sous la cloche, à mesure de leur production.

Ce dernier système a certainement pour effet d'activer davantage la putréfaction, parce qu'en soulevant la cloche de temps à autre on laisse facilement pénétrer l'air ambiant à mesure que l'oxygène est absorbé, ensuite on constate mieux l'odeur et la phosphorescence de la matière putréfiée ; mais avec le premier appareil on saisit mieux, par le changement de niveau du liquide du tube en U, le moment où la matière organique absorbe de l'oxygène et celui, au contraire, où les gaz se dégagent, en un mot les diverses phases de la putréfaction.

D'autre part, les gaz étant obligés de traverser la solution de nitrate d'argent, où ils se dépouillent de la plus grande partie de leurs principes odorants, l'opérateur ne se trouve pas exposé à l'odeur extrêmement fétide que répandent pendant un temps très-long, l'été surtout, des matières animales en putréfaction plus ou moins avancée. J'ai pu, de la sorte, multiplier à volonté mes expériences constamment à l'abri du contact de l'air, afin d'éviter la décomposition de l'hydrogène phosphoré dans le cas où il se serait formé, et conserver sans aucune gêne pour moi un certain nombre d'appareils pendant des années.

Voici, en général, la marche de la fermentation putride, soit dans un espace confiné, soit à l'air libre.

La première altération que subit la substance animale a pour but une absorption complète de l'oxygène qui l'environne, ce qui amène déjà une dissociation partielle des éléments constitutifs de la matière. Déjà les êtres microscopiques font sentir leur action, et bientôt la fermentation entre en scène avec tous ses pouvoirs de destruction. L'odeur de la substance commence à devenir désagréable, puis de plus en plus repoussante et fétide, parce que les gaz qui prennent insensiblement naissance, comme l'hydrogène et l'acide carbonique, sont surtout imprégnés de sulfhydrate d'ammoniaque.

C'est également dans la première phase de la décomposition putride qu'en soulevant la matière avec une baguette, et en se plaçant dans l'obscurité, la vue décèle quelquefois une faible émission de lumière, et que l'odorat perçoit, rarement il est vrai, une odeur se rapprochant plus ou moins de celle de l'ail ou de l'hydrogène phosphoré.

L'intensité de tous ces phénomènes est, on le comprend déjà, sous la dépendance des agents chimiques et physiques extérieurs, de la durée, du milieu et surtout de la nature de la matière animale en voie de décomposition spontanée. Il n'est peut-être pas deux matières organiques, même celles appartenant à un même animal, qui se décomposent d'une manière absolument identique. Voilà pourquoi la phosphorescence et l'odeur alliacée ne sont pas constantes.

A mesure que la fermentation s'active, on voit la solution de nitrate d'argent noircir, en même temps qu'il se forme un précipité mixte composé de sulfure et de carbonate d'argent ; et la preuve que ces sels sont les principes odorants essentiels des matières animales putréfiées, c'est que lorsque les gaz hydrogène et carbonique, qui les ont entraînés mécaniquement, ont traversé la solution de nitrate d'argent, ils n'ont presque plus d'odeur.

Après plusieurs mois de putréfaction, surtout si les appareils sont exposés dans des en-

droits chauds, à l'étuve ou à la température des jours d'été, par exemple, on remarque, en renouvelant de temps à autre les tubes à nitrate d'argent, que tout le soufre de la substance animale a été éliminé, et alors la solution métallique ne contient plus qu'un dépôt de carbonate d'argent dont la formation peut se prolonger pendant des années entières si l'air intervient de temps à autre, en raison de la quantité considérable de carbone de la substance organique; c'est que, malgré l'absence du soufre, la fermentation putride, en se modifiant un peu, a continué son œuvre de destruction et qu'il s'est formé surtout du carbonate d'ammoniaque. Pour prouver que les choses se passent bien ainsi, il suffit de faire putréfier de la gélatine absolument privée de sulfate et de soufre avec du phosphate de chaux afin de multiplier le ferment. On obtient dans ce cas, et en obligeant les produits volatils à traverser une solution de nitrate d'argent, uniquement du carbonate d'argent, et *jamais de phosphure* ou de *phosphate d'argent*. Le liquide essayé, à son tour, par le bichlorure de mercure et le nitrate d'argent, n'indique pas la plus légère trace d'hypophosphite ou de phosphite de chaux, ce qui prouve évidemment qu'il n'y avait pas eu de réduction du phosphate de chaux par la gélatine putréfiée.

J'ai soumis à la fermentation putride un grand nombre de matières organiques provenant des mammifères les plus divers, ainsi que de poissons d'eau douce et d'eau de mer, et les précipités d'argent que j'en ai retirés ne contenaient *jamais* un *composé phosphoré quelconque*.

La fermentation butyrique elle-même qui s'accompagne toujours, comme on sait, d'une quantité considérable de gaz hydrogène, ne donne jamais naissance à un composé phosphoré volatil, qu'il y ait ou qu'il n'y ait pas de phosphate de chaux.

Mais alors, la putréfaction ne donne donc pas lieu à de l'hydrogène phosphoré, comme on le croit encore aujourd'hui, et la phosphorescence des matières animales putréfiées a donc une autre origine que celle de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable?

Je sais bien que, depuis les belles expériences de M. P. Thenard, le phosphure d'hydrogène qui s'enflamme spontanément à l'air, et qui a pour formule chimique PhH^2 est reconnu comme un corps liquide, et l'on peut supposer qu'il est resté dans la masse putréfiée. Mais pourquoi ce dérivé du phosphore ne se forme-t-il pas dans la gélatine pure additionnée de phosphate de chaux, ni dans les produits des matières anormales très-phosphatées qui ont perdu préalablement tout leur soufre à l'état de sulfhydrate d'ammoniaque pendant la première période de la putréfaction? C'est que le soufre est l'élément essentiel de la phosphorescence putride, ainsi que je vais le montrer maintenant.

Et d'abord, j'ai dû me demander si le sulfhydrate d'ammoniaque fourni par la fermentation putride provenait de sulfates ou du soufre contenus dans les matières organiques azotées du règne animal. Pour résoudre ce problème, j'ai fait subir aux différentes chairs musculaires dont j'ai cité précédemment les noms, les mêmes opérations que pour la recherche des phosphates dans ces substances, et je dois dire que c'est tout le contraire que j'ai obtenu. Ainsi, les décoctions aqueuses des chairs musculaires des mammifères et des poissons ne précipitent avec le chlorure de baryum acidulé que des traces impondérables de sulfate de baryte, résultat signalé déjà par Berzelius et Liebig; mais si l'on sèche le résidu épuisé par l'eau, et si on le détruit par l'acide nitrique fumant, le chlorure de baryum en précipite du sulfate de baryte (1).

J'ai dosé ainsi le soufre dans un grand nombre de matières animales alimentaires, et j'ai trouvé que 100 parties de chair fraîche contenaient en moyenne 0.1 seulement de ce métalloïde, et je ne crois pas que le phosphore du protagon y soit en proportion plus considérable.

Le soufre se rencontre donc toujours dans les chairs musculaires des animaux à l'état de corps simple, et engagé dans la molécule organique avec le carbone, l'hydrogène, l'azote et l'oxygène. Je n'ai pas besoin de rappeler ici que la fibrine, ainsi, du reste, que les diverses variétés d'albumine, est considérée comme un composé sulfuré, et ensuite avec quelle facilité ce corps simple se sépare de l'albumine animale pour peu qu'elle soit altérée, témoin le blanc d'œuf.

(1) Afin d'empêcher la volatilisation d'une partie de l'acide sulfurique pendant la concentration de la liqueur acide, on y ajoute préalablement quelques grammes de nitrate de potasse.

C'est donc parce que le soufre de la fibrine et le phosphore du protagon, l'un et l'autre mis à l'état naissant, forment du phosphure de soufre, que la substance organique altérée devient quelquefois phosphorescente et qu'elle répand l'odeur d'ail. Je n'apprendrai rien de nouveau ici en disant que les phosphures de soufre étudiés par Berzelius sont, comme le phosphure d'hydrogène, spontanément inflammables; des composés fixes, tantôt solides, tantôt liquides; extraordinairement fétides; lumineux, du moins quelques-uns, dans l'obscurité, à l'abri du contact de l'air; très-vénéneux et enfin très-rapidement décomposables, avec émission de lumière par l'oxygène ambiant, les corps poreux, etc.

La constitution de la matière animale fraîche rend, du reste, un compte parfait de cette découverte, car voici la réaction qui s'opère pendant le premier moment de la fermentation putride.

Aussitôt que les éléments de la fibrine et du protagon se dissocient, et que le soufre et le phosphore, jusque-là à l'état de pénétration intime et comme enlacés l'un dans l'autre, se révivifient, ainsi qu'on le disait jadis, leur combinaison s'effectue; de là l'odeur qui se communique parfois aux produits putréfiés; mais comme ce phosphure de soufre est très-instable, il se décompose dès qu'il reçoit le contact de l'air et de l'eau avec émission de lumière, en se convertissant en acide sulfhydrique et en acide phosphoreux, ou en acide phosphorique. C'est dans cette condition que la phosphorescence, dont l'existence est toujours d'une courte durée, et qui est aussi très-faible, se fait remarquer. Une fois le phosphore du protagon converti en acide du phosphore par suite de la décomposition du phosphure de soufre, la phosphorescence ne se produit plus, parce que cet acide n'est pas susceptible d'être désoxygéné par la putréfaction. C'est ainsi qu'on explique pourquoi la phosphorescence animale n'a lieu que dans les premiers temps de la fermentation putride (1).

Maintenant, si la phosphorescence ne se fait pas toujours remarquer pendant la putréfaction, cela vient sans doute de ce que la fibrine et le protagon ne se dissocient pas dans le même instant.

Dans l'organisme vivant, le phosphore et le soufre doivent se combiner d'autant mieux que l'altération du tissu a lieu à l'abri du contact de l'air; aussi, ne serais-je pas surpris d'apprendre que l'odeur alliacée qui est propre, non-seulement au phosphore libre, mais encore à plusieurs de ses dérivés, comme les sulfures, etc., se fait davantage remarquer dans le pus des foyers sous-cutanés que dans le pus des plaies vives.

Au point de vue de la pathologie générale, et en particulier de l'hygiène et de la chirurgie, je ne voudrais pas attacher à ces expériences une importance plus grande qu'elles ne méritent; ainsi, il ne faudrait pas croire que je considère la formation spontanée du phosphure de soufre comme le poison qui engendre pendant l'infection purulente la septicémie; les expériences m'ont trop bien montré que le phosphure de soufre n'a pas assez de stabilité pour que le pus imprégné de ce produit le conserve longtemps avec ses propriétés toxiques; je signalerai seulement, en passant, que les agents dits antiseptiques, tels que les sels de plomb, les chlorures de soude et de chaux, le permanganate de potasse, le charbon, etc., qui détruisent si bien les effets de la fermentation putride, et que l'on utilise chaque jour

(1) Mais ici j'ai dû me demander si la matière phosphorescente des chairs putréfiées n'avait pas quelque rapport avec celle qui a été indiquée dans ces derniers temps par un chimiste anglais, M. Phipson.

On sait, en effet, que M. Phipson a trouvé sur la peau d'une raie une substance huileuse non phosphorée, luisant sous l'eau, qu'il a également constatée dans le corps de certains insectes vivants très-phosphorescents. M. Phipson lui a donné le nom de *noctilucine*, et il croit qu'elle est la même que celle qui rend phosphorescents tous les animaux morts ou vivants, et même les substances végétales.

Je ne crois pas que ce phénomène lumineux puisse être ainsi généralisé, car il peut tenir à des causes diverses, parmi lesquelles l'électricité ne demeure peut-être pas absolument étrangère. Quoi qu'il en soit, et en ce qui concerne spécialement les matières animales en putréfaction, j'ai cherché à isoler dans son plus grand état de pureté la noctilucine des chairs de mammifères et de poissons en décomposition avancée, et constamment le produit que j'en ai extrait renfermait une quantité plus ou moins appréciable d'un composé phosphoré et de plus n'était pas lumineux. D'où j'en ai tiré la conséquence que la noctilucine n'était pas la même substance qui rendait faiblement lumineuses les matières animales putréfiées. Du reste, l'intensité de ces deux phénomènes lumineux ne se compare pas.

pour le pansement des plaies, décomposent aussi très-rapidement le phosphure de soufre et l'empêchent même de se former.

Mais sans mettre le phosphure de soufre sur le même rang que la sepsine, ce poison aussi subtil que problématique, du moins jusqu'à présent, il ne serait pas impossible qu'en raison même de ses propriétés éminemment toxiques il fût la cause des accidents qu'occasionne parfois l'ingestion de certains aliments conservés et plus ou moins altérés par un commencement de putréfaction : je veux parler des poissons salés, de la viande de charcuterie, et en particulier des boudins, des saucisses, du fromage d'Italie, etc. Ce qui confirmerait mon opinion, c'est que tous les auteurs qui se sont occupés de ce sujet, au point de vue chimique, ont attribué les accidents produits par ces matières alimentaires altérées à la présence d'une substance très-fétide, mais qui n'a pas été isolée. Ce n'est là, je l'avoue, qu'une simple hypothèse, mais on reconnaîtra sans peine qu'elle se concilie parfaitement avec les faits qui précèdent et avec ceux observés depuis longtemps déjà par M. W. Hanckel (1). Ce chimiste a montré, en effet, par des expériences très-curieuses, que la phosphorescence des matières animales était plus fréquente et plus intense avec la viande de charcuterie et les poissons conservés qu'avec la chair musculaire des mammifères ; qu'elle se produisait seulement lorsque l'air intervenait ; et enfin qu'elle n'avait plus lieu lorsque la putréfaction était trop avancée. Ne sont-ce pas là les preuves de la formation et ensuite de la décomposition rapide du phosphure de soufre ?

Mais où le doute n'est plus possible, c'est lorsqu'il s'agit de préciser le rôle que, dans des circonstances données, les phosphates normaux de l'organisme jouent pendant que les chairs vivantes sont mises à nu, et qu'elles sont le siége d'une décomposition active. Je me permettrai d'insister particulièrement sur ces observations, parce que je les considère comme très-importantes pour l'art médical, et ensuite parce qu'aucun auteur n'en a fait mention, du moins que je sache.

D'après une analyse que j'ai faite, la chair musculaire de l'homme (masse charnue de la fesse) contient 0.179 d'acide phosphorique pour 100 parties de substance fraîche, qu'à l'exemple de M. William Marcet, je crois à l'état de phosphate de potasse (2) ; or si, par une cause ou par une autre, cet acide se transformait en sel calcaire, ce serait 0.321 de phosphate de chaux qui, dans un foyer purulent, ne manquerait certainement pas d'augmenter la proportion du ferment et, par conséquent, d'activer la décomposition des tissus. Je dis plus, une partie seulement de ce phosphate de potasse normal se convertirait en phosphate de chaux, qu'elle serait encore très-suffisante pour raviver une putréfaction qui aurait de la tendance à disparaître. En voici la preuve.

J'ai pris deux parties égales de la chair musculaire humaine en question, et l'une a été additionnée d'un millième de phosphate de chaux délayé dans un peu d'eau, tandis que l'autre est restée normale. En abandonnant ces deux échantillons à la température ambiante de 15 à 18° + 0 seulement, celui qui était imprégné de phosphate de chaux répandait avant le troisième jour une odeur très-fétide, et l'échantillon qui n'avait rien reçu avait une odeur bien moins putride le sixième jour. Que serait-ce donc si, au lieu de chair morte, j'avais opéré avec de la chair vivante ayant déjà une température naturelle qui facilite par elle-même la putréfaction ?

Du moment que le phosphate de chaux est à peu près à un foyer de suppuration ce que l'oxygène est à un foyer de carbone enflammé, c'est-à-dire un véritable agent de désorganisation du tissu musculaire, la médecine a donc le plus grand intérêt à l'éloigner de ses opérations, et, à cet égard, je signalerai la qualité des eaux qui servent ordinairement aux pansements et aux lavages des chairs mises à vif. Ainsi, je pense qu'aucun lavage de plaie ne devrait se faire avec de l'eau ordinaire, qui renferme toujours des proportions plus ou moins notables de sels de chaux (sulfate et bicarbonate), parce que, pendant les réactions multiples qui interviennent entre les phosphates alcalins de l'organisme et ces sels calciques, il peut

(1) *Presse scientifique des Deux-Mondes*, t. II, p. 26, 1862.

(2) Je n'ai pas besoin de faire remarquer que la proportion des phosphates varie avec la nature des tissus et des sécrétions de l'organisme animal.

se produire du phosphate de chaux qui se fixe sur la chair dénudée en couche extrêmement mince par l'évaporation spontanée du liquide, et M. Pasteur nous a appris depuis longtemps combien il faut peu de ce sel pour multiplier le ferment alcoolique. Ce n'est pas tout. On sait encore que dans la chair musculaire la quantité de phosphate de magnésie est assez notable et que ce sel n'est pas sans quelque action sur l'organisation des vibrions, ainsi que je l'ai rappelé plus haut. Il y a donc un intérêt réel à empêcher sa formation au moyen des phosphates alcalins de l'organisme et des sels magnésiens que les eaux ordinaires renferment constamment.

En résumé, la chimie enseigne que, pour la pratique de la chirurgie, l'eau distillée est préférable à l'eau ordinaire toutes les fois qu'on veut empêcher la multiplication du ferment animal et, partant, la formation rapide du pus. A défaut d'eau distillée, comme pour les armées en campagne par exemple, l'eau de neige, de glace ou de pluie devrait remplacer les eaux courantes ou stagnantes, et surtout les eaux de puits qui sont toujours plus ou moins calcaires et magnésiennes.

§ III. — *Apparitions lumineuses ou feux follets.*

Comme question se rattachant directement à la fermentation putride, et qui vient fournir un nouvel argument en faveur de mes expériences, je m'occuperai encore des apparitions lumineuses ou feux follets, dont la nature et l'origine ont été interprétées d'une manière si inexacte par la superstition d'abord, par la science ensuite.

Dans les premiers siècles de l'Église, beaucoup de fidèles étaient très-persuadés de la possibilité et de la réalité des apparitions de morts vivants sous la forme de lueurs ou de flammes légères, courant la nuit, au gré des caprices de l'air, dans les marais, les fondrières, sur les champs de bataille, dans les cimetières surtout, et ne laissant aucune odeur, aucune fumée, enfin aucune trace. C'étaient les feux follets.

Si l'on en croit Abel Rémusat (1), les Japonais et les Chinois seraient les premiers qui auraiens indiqué que le feu follet naissait du corps des hommes et des animaux morts. Suivant d'autres auteurs, trois jeunes gens de Padoue auraient fait la remarque, en 1492, pour la première fois, que quelques morceaux d'un agneau sacrifié depuis un certain temps répandaient une lueur brillante dans l'obscurité. En 1672, Robert Boyle, l'auteur de la découverte du phosphore, comme on sait, aurait également observé que la chair des mammifères, surtout celle de veau, luisait dans l'obscurité. C'est également à ce célèbre physicien et chimiste anglais que l'on est redevable des premières notions sur les caractères différentiels de la phosphorescence physique et de la phosphorescence chimique. De là est venue aux chimistes la pensée très-accréditée encore maintenant, que ces apparitions lumineuses mobiles avaient pour origine l'hydrogène phosphoré, spontanément inflammable, produit par la putréfaction ; mais je vais prouver que le phosphore n'est pour rien dans ces phénomènes.

Il convient d'abord de faire une distinction entre les feux follets des marais, comme ceux de la vallée du Connecticut, aux États-Unis et au Bengale, et les prétendus feux follets que la superstition place plus particulièrement dans les cimetières.

Dans les vastes marais de l'Amérique, toutes les conditions sont réunies pour la production des substances propres à donner naissance à des vapeurs lumineuses : le sol, en effet, dans sa partie superficielle, est un amas de matières animales et végétales qui, sous l'influence d'une température souvent torride, se convertissent en gaz qu'un simple accident a pu enflammer une seule fois à la manière des fumerolles, et dont la combustion se perpétuera peut être toujours, grâce à l'abondance des hydrogènes carbonés volatils fournis par les gisements de pétrole. Ce qui s'observe sur quelques points du Nouveau Monde est à peu près le même fait qui a lieu, en France, dans les houillères en combustion permanente, comme celles de Commentry (Allier) et de Decazeville (Aveyron).

Dans les cimetières, au contraire, le dégagement de vapeurs lumineuses mobiles sous l'influence de la putréfaction n'est pas possible, ainsi qu'on l'écrit encore chaque jour, parce que la profondeur à laquelle se produit la décomposition cadavérique ne permettrait pas,

(1) Abel Rémusat, *Notices et extraits des manuscrits de la Bibliothèque du roi*, t. XI. Paris, 1827.

soit à de l'hydrogène phosphoré, s'il était capable de prendre naissance, soit à du phosphure de soufre, de traverser une épaisseur de sol aussi considérable sans se détruire complétement. Tous les chimistes savent aujourd'hui que ces dérivés du phosphore ne sont pas gazeux et qu'ils se décomposent avec accompagnement de lumière, pour peu qu'ils reçoivent le contact de l'air. Or, le sol, même dans ses parties les plus profondes, et dans ses plus petits interstices, contient toujours de l'air atmosphérique plus ou moins normal qui réagirait sur ces substances inflammables, à mesure de leur entraînement par l'acide carbonique ou tout autre gaz inerte, tel que l'hydrogène.

Il est facile de comprendre, du reste, que s'il n'en était pas ainsi le voisinage des nécropoles comme celles des grandes villes serait inhabitable, attendu que les autres gaz infects qui se forment dans le même temps que la putréfaction cadavérique suivraient le même chemin que ces matières phosphorées. Mais personne, que je sache, n'a vu de feux follets sortir des tombes qui sont situées dans les vastes cimetières de Paris et d'Europe.

Tout ce que je dis ici ne repose pas sur une simple vue de l'esprit, car je l'ai établi par des expériences directes.

On sait que le phosphure d'hydrogène, spontanément inflammable malgré son état liquide, se dégage assez facilement dans l'air par l'intermédiaire du phosphure d'hydrogène non inflammable toutes les fois qu'on projette dans l'eau des fragments de phosphure de calcium. J'ai fait pratiquer dans le sol, à la campagne, des excavations dont la profondeur variait depuis 50 centimètres jusqu'à 1 mètre, et, après y avoir jeté un ou deux fragments de phosphure de calcium, j'ai fait aussitôt boucher les trous avec la même terre, qui était toujours humide. Pendant des mois entiers, et le soir ou la nuit, j'ai observé si ces parties du sol étaient lumineuses, et je n'y ai jamais remarqué la plus légère trace phosphorescente. En recreusant les fosses, j'ai constaté que le phosphure d'hydrogène s'était détruit à mesure qu'il s'était formé et qu'il avait eu le contact de l'air du sol humide.

Mais voyons donc si ces feux follets, en un mot ces apparitions lumineuses soudaines, n'ont pas une cause plus naturelle.

Il est en effet avéré que dans les contrées chaudes du globe, comme en Asie et en Amérique, on voit très-souvent voltiger dans l'air ou près du sol, le soir ou dans la nuit et à certaines époques de l'année, des lueurs qui fuient quand on les approche, poursuivant parfois ceux qui les fuient, et brillant moins de près que de loin ; tels sont ces prétendus lutins qui ont été, à un autre âge, une grande frayeur pour les hommes, parce qu'ils y voyaient les âmes des criminels errant dans le monde jusqu'au jugement dernier. Mais je me hâte d'ajouter que les composés phosphorés ne produisent pas ces apparitions, du moins au point de vue de la putréfaction, car depuis longtemps Grotthus, Carradori, Spallanzani et Virey nous ont enseigné que ces feux follets n'étaient que des coléoptères, comme les *élatérides* du genre *Pyrophorus* (1), les *Lampyris*, et peut-être quelques autres insectes possédant tous des organes qui, au dire de plusieurs auteurs, deviennent lumineux à l'époque de leurs amours, et qui leur permettent ainsi de se rencontrer dans l'obscurité. Cette propriété disparaît après l'accouplement, ce qui a fait dire par Virey que ces animaux ailés éteignaient par l'hyménée les flambeaux de l'amour ; mais ce dernier fait mérite encore un sérieux contrôle. C'est là la raison pour laquelle ces prétendus feux follets ne se montrent qu'à certaines périodes de l'année.

Sans citer les vers luisants que tout le monde connaît, il existe en France, suivant Virey (2), un autre insecte, la *Scolopendra electrica*, qui fixe surtout sa demeure dans le bois pourri, le terreau, sous les pierres, etc., et qui jouit d'une remarquable propriété de luire dans l'obscu-

(1) Suivant Paluke Browne (*Histoire de la Jamaïque*), l'*Elater noctilicus*, désigné encore sous les noms de *taupin*, de *cucujo*, suspend à volonté sa lumière et la fait paraître comme on le ferait avec une lanterne sourde ; ses organes phosphorescents sont situés au corselet de chaque côté. Cet insecte, qui se cache le jour, voltige la nuit et se jette, comme le font les phalènes de notre climat, sur la lumière des flambeaux. Les Indiens en portent dans leurs voyages en place de lanternes, et les femmes en ornent leurs têtes comme d'étoiles brillantes.

(2) Virey, *Journal de pharmacie*, 2e série, t. XII, p. 365, 1826.

rité ; voilà encore une des causes de la superstition des apparitions lumineuses sur les tombes.

Je ne parlerai que pour mémoire de la phosphorescence de la mer que des auteurs ont attribuée à la putréfaction des poissons qui vivent et se décomposent dans ce vaste milieu : tout le monde sait aujourd'hui que ce phénomène a pour origine la présence d'animaux microscopiques qui se réunissent en grand nombre et qui font briller la surface de l'eau d'un vif éclat comparable à la lueur d'un feu de Bengale.

Tels sont les résultats auxquels j'ai été conduit par l'étude attentive des phénomènes qui accompagnent la fermentation putride et des causes qui y donnent lieu ; mais au point de vue de la philosophie chimique, un fait capital les domine presque tous : je veux parler de la manière dont l'école française et l'école allemande, qui a Liebig pour chef, interprètent la fermentation en général. Il me semble évident que, d'après les observations chimiques qui précèdent, si le rôle des phosphates se borne uniquement à multiplier le ferment en facilitant l'organisation des infusoires ; en un mot, si ces sels ont le pouvoir d'activer la putréfaction sans qu'on puisse entrevoir leur décomposition, même partielle, et une réaction chimique quelconque, toute la théorie de Liebig en reçoit une nouvelle atteinte : la putréfaction devient alors, comme toutes les variétés de fermentation nettement définies, un phénomène corrélatif de la vie et non de la mort.

Ainsi se confirme à chaque instant cette opinion formulée depuis longtemps déjà en ces termes (1) par M. Dumas : « Les fermentations sont toujours des phénomènes du même ordre « que ceux qui caractérisent l'accomplissement régulier des actes de la vie animale. »

La vérité, on le voit, aura été longue à se faire jour, mais il ne faut pas oublier que, pour la solution des problèmes qu'elle comporte, il s'agissait de surprendre quelques-uns des secrets de la nature, et celle-ci ne les laisse pas toujours pénétrer aisément..

LE PASSAGE DE VÉNUS DU 9 DÉCEMBRE 1874.

Par M. R. Radau (2).

Rien n'est définitif en matière de science. Les vérités expérimentales sont essentiellement instables et provisoires, et ce qu'on appelle la précision d'un chiffre n'est souvent qu'une fiction qui fait loi jusqu'au jour où elle est détrônée par une autre fiction. L'histoire des sciences d'observation prouve, hélas! qu'on n'en a jamais fini avec un problème, que les mesures sont toujours à recommencer, que les résultats les plus probables ne sont pas nécessairement ceux qui approchent le plus de la vérité, et que le progrès peut consister à revenir sur nos pas. Les efforts des hommes pour atteindre la vérité sont longs et pénibles comme la course acharnée de l'aiguille des minutes qui doit faire douze fois le tour du cadran avant que la petite aiguille qui marque le progrès des heures n'en fasse le tour une fois. Que de force, de génie, de patience, se dépensent souvent pour reconnaître qu'on s'est trompé, que tout est à refaire! Les astronomes surtout savent ce que représente en fatigues et en veilles la moindre modification apportée à ces nombres qu'on nomme les *constantes*, et qui sont pour ainsi dire les pivots de leurs formules. Sans cesse aux prises avec l'immensité, pour eux il s'agit de mesurer l'inabordable; ils ne peuvent suppléer à l'insuffisance des moyens d'observation qu'en accumulant les mesures comme les grains de sable. Pour rectifier un chiffre, il faut souvent des milliers et des milliers d'observations péniblement amassées. Pour avoir le droit d'ajouter ou de retrancher une fraction de seconde, on organise des expéditions qui coûtent des centaines de mille francs, et des observateurs exercés s'en vont affronter des climats meurtriers d'où tous ne reviennent pas toujours.

---

(1) *Traité de chimie appliquée aux arts*, t. VI. *Fermentation.*

(2) Cet article, publié précédemment dans la *Revue des Deux-Mondes* du 15 janvier dernier, est reproduit avec l'autorisation de l'auteur, qui a profité de cette reproduction dans un journal scientifique pour y faire des additions nombreuses et importantes. Dr Q.

L'année 1874 comptera au nombre de celles qui font époque dans l'histoire de l'astronomie par les grandes expéditions qui se préparent en ce moment, et qui n'ont d'autre but que d'observer le passage de Vénus sur le Soleil au mois de décembre prochain; on espère ainsi savoir une bonne fois si décidément la parallaxe du Soleil est de 8″.8, ou s'il faut la supposer égale à 8″.9. Il y a dix ans, on admettait encore, sur la foi des calculs de M. Encke, le chiffre de 8″.6. Ce chiffre donnait 153 millions de kilomètres pour la distance du Soleil; elle serait de 149 millions de kilomètres, si la constante de la parallaxe était égale à 8″.8, et de 148 seulement, si elle était égale à 8″.9. C'est donc pour rectifier la mesure de la distance du Soleil que des astronomes de tous les pays se rendront cette année avec un grand attirail de télescopes, de chronomètres et même d'appareils photographiques, dans les parages du grand Océan, au Japon, en Chine, en Australie, dans les mers du sud. L'Assemblée nationale a voté une somme de 300.000 francs pour les frais de cette expédition, les États-Unis ont donné 150,000 dollars, les gouvernements de Russie, d'Angleterre, d'Allemagne, ont également accordé des sommes considérables. Les stations ont été choisies longtemps à l'avance, les instruments sont prêts, les observateurs font leurs derniers préparatifs avant de partir pour la détermination de la parallaxe solaire.

On appelle d'une manière générale *parallaxe*, c'est-à-dire *différence d'aspect*, l'écart entre les positions apparentes d'un objet visé de deux points de vue différents. Supposons deux observateurs placés en deux stations convenablement choisies et visant le sommet d'un arbre éloigné : ils le verront dans deux directions d'autant plus différentes que la distance qui les sépare l'un de l'autre sera plus considérable; en rapportant la position de l'arbre à celle d'une tour qui se dessine à l'horizon, ils le verront par exemple l'un à gauche, l'autre à droite de la tour. La différence des deux directions observées, ou l'angle formé par les deux rayons visuels, sera la parallaxe de l'arbre; en supposant que l'on connaisse encore la longueur de la base d'opération, c'est-à-dire l'intervalle entre les deux stations, il sera facile de calculer la distance de l'arbre. C'est là le principe des méthodes par lesquelles on parvient à mesurer des distances inaccessibles. Ce sont les parallaxes des corps célestes (1) qui nous permettent de mesurer l'espace qui les sépare de nous; c'est en déterminant minutieusement ces « différences d'aspect, » ces imperceptibles écarts des observations, que l'homme, sans quitter l'étroite prison de sa planète, a pu arpenter l'univers. Malheureusement il y a loin de la théorie à la pratique. Le problème se complique singulièrement par suite de la mobilité de la Terre, qui fournit la base d'opération, et des astres qu'il s'agit de viser, il frise l'impossible par la petitesse des angles qu'il faut mesurer. La plus vaste base que nous puisse fournir la Terre est son diamètre : c'est un peu plus de 3,000 lieues. Or, la distance du Soleil étant à peu près 12,000 fois plus grande, deux observateurs qui s'écartent autant que cela peut se faire à la surface du globe sont par rapport au Soleil dans la même situation que s'ils voulaient déterminer la parallaxe d'un objet terrestre éloigné de 12 kilomètres en braquant leurs lunettes de deux fenêtres séparées par 1 mètre d'intervalle : les directions ne différeraient que de 17 secondes d'arc. Encore l'observation du Soleil serait-elle sans utilité aucune dans ces conditions hypothétiques, car nos observateurs le verraient tous deux à l'horizon, où la réfraction atmosphérique empêche toute mesure précise. Il faut donc en réalité se contenter de différences beaucoup moins sensibles que celles que la théorie semble promettre au premier abord, et par suite renoncer à mesurer la distance du Soleil par un procédé aussi direct.

Pour la Lune, les conditions sont moins défavorables; elle n'est éloignée de nous que d'environ 30 diamètres terrestres, et l'effet parallactique peut atteindre 2 degrés; aussi Lalande et Lacaille, en observant l'un à Berlin, l'autre au cap de Bonne-Espérance, aux deux extrémités d'une base de 9,000 kilomètres, ont-ils pu déterminer la parallaxe de la Lune avec une grande précision. Aristarque de Samos et Hipparque la connaissaient déjà d'une manière très-

(1) Lorsqu'on parle de la *parallaxe du Soleil* comme d'un nombre déterminé, on entend toujours la *constante* de la parallaxe, qui est la moitié de la parallaxe relative à deux lieux antipodes, ou la moitié de l'angle sous lequel un observateur placé dans le Soleil verrait la Terre. C'est cette constante qui est égale à environ 9 secondes.

approchée. Au contraire la parallaxe du Soleil ou, ce qui revient au même, la distance de cet astre est restée longtemps à peu près inconnue. Aristarque avait essayé de l'obtenir par une méthode aussi ingénieuse en théorie que défectueuse dans la pratique en prenant pour base la distance de la Lune. Au moment du premier quartier ou du dernier, alors que la partie éclairée est juste la moitié du disque, moment qu'on appelle la *dichotomie*, la Lune se trouve à angle droit avec la Terre et le Soleil; il suffit alors de mesurer encore l'angle compris entre les directions des deux astres, visibles tous deux à l'horizon, pour construire le triangle rectangle qu'ils forment dans l'espace, et pour évaluer le rapport entre les distances qui les séparent de nous. Aristarque trouvait l'angle entre le Soleil et la Lune, au moment de la dichotomie, égal à 87 degrés, et il en concluait que la distance du Soleil était dix-neuf fois celle de la Lune. En réalité, cet angle est de 89°.50′, et le Soleil est quatre cents fois plus éloigné de nous que le satellite de la Terre; l'erreur commise par Aristarque et par ses successeurs jusqu'à Copernic et Tycho-Brahé s'explique par la difficulté de saisir l'instant précis de la dichotomie, car la ligne qui sépare la lumière et l'ombre sur le disque lunaire n'est jamais nettement accusée. Jusqu'au XVIIe siècle, les astronomes admettaient donc pour la distance du Soleil un chiffre vingt fois trop petit.

C'est bien pis lorsqu'il s'agit d'évaluer l'éloignement des étoiles fixes. Pour les étoiles, toutes les bases terrestres seraient insuffisantes ; là nous sommes en face de l'infini. Les astronomes n'ont pu déterminer ou plutôt soupçonner les distances de quelques-unes d'entre elles qu'en prenant pour base d'opération toute l'étendue de l'orbe de la Terre, dont le diamètre est égal à 300 millions de kilomètres. Là sont les bornes du domaine qu'il nous est donné de parcourir autour du Soleil. C'est bien peu pour le but qu'il s'agit d'atteindre, car la plupart des étoiles sont beaucoup trop loin de nous pour qu'une différence de 300 millions de kilomètres dans la position de l'observateur produise une déviation appréciable du rayon visuel ; pour les étoiles les plus rapprochées, la « parallaxe annuelle » n'est qu'une fraction de seconde, et il est extrêmement difficile d'assigner la valeur exacte d'une si petite quantité. Au temps de Copernic, les moyens d'observation étaient trop imparfaits pour qu'il fût possible de reconnaître les parallaxes des étoiles, et il dut s'en remettre à l'avenir pour l'objection en apparence assez grave qui en résultait contre le mouvement de translation de la Terre dans l'espace; ce n'est qu'au commencement de ce siècle que le perfectionnement des instruments et des méthodes a permis de lever la dernière difficulté qui embarrassait le fondateur de l'astronomie moderne. Le doute n'est donc plus possible : nous savons désormais combien la terre est peu de chose dans l'univers; mais cette découverte est bien propre, ainsi que le dit Laplace, à consoler l'homme du rang qu'elle assigne à la Terre en lui montrant sa propre grandeur dans l'extrême petitesse de la base qui lui a servi pour mesurer les cieux.

Nous avons vu que la détermination directe de la parallaxe du Soleil n'est guère praticable. Heureusement il existe plus d'un moyen indirect d'arriver au même but. Les lois de Kepler font connaître avec une très-grande précision les rapports des distances des diverses planètes au Soleil : il suffit, pour déterminer ces rapports, d'avoir les temps de révolution. Grâce à ce merveilleux enchaînement de toutes les parties du système, on peut dresser à l'avance un plan complet du domaine solaire, et il ne reste plus, pour en évaluer les dimensions en kilomètres, qu'à mesurer une distance quelconque entre deux points : ce sera fixer l'échelle du plan. On peut donc se contenter de mesurer à un moment donné la distance de la Terre à une autre planète, et naturellement on choisira les planètes qui se rapprochent le plus de nous, car l'effet parallactique est d'autant plus sensible et d'autant plus facile à constater que l'objet que l'on vise est moins éloigné. Or, la planète Mars, lorsqu'elle est en opposition avec le Soleil au moment où elle passe à son périhélie, se trouve si près de nous que sa parallaxe est presque triple de celle du Soleil, et Vénus, en conjonction inférieure, peut offrir une parallaxe près de quatre fois plus forte que la parallaxe solaire, sa distance à la Terre n'étant alors qu'un peu plus du quart de la distance de la Terre au Soleil. L'observation de Mars, dans les conditions qui viennent d'être indiquées, peut se répéter à peu près tous les quinze ans. C'est Tycho-Brahé qui a le premier proposé ce moyen, mais sans en faire l'essai. Ce n'est qu'en 1671 que, sur la demande de Dominique Cassini, l'Académie des

sciences envoya l'astronome Richer à Cayenne pour y prendre les hauteurs de Mars en même temps que Cassini et Rœmer devaient les observer à Paris. Le résultat qui fut obtenu par ce procédé laissait encore beaucoup à désirer; mais Richer profita de son séjour à Cayenne pour y faire ses célèbres expériences sur la longueur du pendule à secondes. De nos jours, la comparaison des positions de Mars, qui avaient été observées en 1862 par les astronomes des deux hémisphères, a donné pour la distance du Soleil une valeur très-exacte, qui s'accorde avec les résultats obtenus par d'autres méthodes (1). Toutefois le meilleur moyen de déterminer les dimensions absolues du système solaire est peut-être encore celui que l'illustre Halley a indiqué dès 1691, c'est l'observation des passages de Vénus sur le Soleil.

La planète Vénus, la douce étoile du berger, dont l'éclat est assez vif pour qu'elle devienne quelquefois visible en plein jour, accomplit treize révolutions autour du Soleil pendant que la Terre parcourt son orbite huit fois; tous les huit ans, les deux astres se donnent rendez-vous aux mêmes points de leurs orbites. Dans cet intervalle, Vénus passe cinq fois entre la Terre et le Soleil; comme la Lune nouvelle, elle tourne alors vers nous sa face obscure et devient invisible, sauf le cas très-rare où elle se projette sur le Soleil. C'est là ce qu'on appelle proprement un *passage;* on l'aperçoit alors pendant quelques heures sur le disque radieux comme une petite tache noire parfaitement ronde. Ce phénomène se présente à peine deux fois en cent ans; deux passages se suivent à huit ans d'intervalle, après quoi il s'écoule plus d'un siècle avant qu'il n'y ait de nouveau deux passages, séparés par le même intervalle. Si les passages de Vénus n'ont pas lieu plus souvent, c'est que le plan où se meut cette planète ne se confond pas avec le plan de l'écliptique, où se meut la Terre; tantôt elle passe plus haut que le Soleil, tantôt plus bas, et reste noyée dans la lumière du jour. Le phénomène des passages a toujours lieu en juin ou en décembre; voici les dates les plus rapprochées de nous :

7 décembre	1631.	9 décembre	1874.
4 décembre	1639.	6 décembre	1882.
6 juin	1761.	8 juin	2004.
3 juin	1769.	6 juin	2012.

Le passage de 1631 avait été prédit par Kepler aussi bien que le passage de Mercure, qui eut lieu le 7 novembre de la même année (2). Le grand astronome se promettait bien de suivre ces curieux phénomènes à l'aide d'une de ces lunettes qui venaient d'être inventées par Galilée; mais il mourut le 15 novembre. Gassendi seul guetta le phénomène; un acci-

(1) Aux époques où la planète se trouve à la fois en opposition et au périhélie de son orbite, sa distance à la Terre est égale à 0.37, en prenant pour unité la distance de la Terre au Soleil. On compare alors les déclinaisons de Mars à celles des étoiles fixes voisines, et l'on obtient ainsi une détermination très-précise de la parallaxe de Mars et, par suite, de la parallaxe solaire. L'opposition de Mars qui aura lieu en 1877 offrira aux astronomes une nouvelle occasion d'employer ce procédé. Cette méthode n'est pas toutefois exempte de quelques inconvénients causés par la difficulté de comparer un disque planétaire à une étoile. M. Galle, directeur de l'Observatoire de Breslau, a proposé d'observer dans le même dessein, d'une manière suivie, les petites planètes télescopiques comprises entre Mars et Jupiter, dont une trentaine peuvent se rapprocher assez de la Terre pour offrir des parallaxes très-sensibles. Melpomène, Phocée, Clio, Victoria, Iris, Ariane, Sapho, peuvent se trouver à la distance 0.8, d'autres à des distances comprises entre 0.9 et 1.1. Tous ces astres présentent l'apparence de simples points lumineux, comme les étoiles fixes, et on peut les observer sans discontinuer. C'est pour ainsi dire la monnaie d'une opposition de Mars : les parallaxes sont plus petites, mais plus faciles à obtenir. N'oublions pas les comètes, qui peuvent également être utilisées pour le même but, car elles s'approchent de nous parfois jusqu'à friser l'orbite terrestre.

En discutant les observations de Mars que Richer avait faites à Cayenne, en 1672, et celles qu'il avait faites lui-même avec Rœmer à Paris, à la même époque, Cassini trouva pour la parallaxe du Soleil une valeur de 9″.5. Les observations simultanées de Picard et de La Hire ne donnèrent malheureusement que des résultats tout à fait discordants. En 1751, La Caille observa de nouveau Mars au cap de Bonne-Espérance, pendant que d'autres l'observaient en Europe; la comparaison des positions obtenues donna 10″.2 pour la parallaxe solaire. La même année, La Caille put observer Vénus en conjonction inférieure, et par ce moyen il trouva une parallaxe de 10″.4. L'observation de Vénus est très-difficile dans ces conditions; c'est pourquoi on préfère attendre les passages.

(2) *Admonitio ad astronomos de miris rarisque anni 1631 phænomenis*, Lipsiæ, 1629.

dent fit manquer l'observation. Le passage de 1639 est le premier qui ait été vu par des yeux humains; il fut observé en Angleterre par Horrox et Crabtree malgré la prédiction légèrement erronée de Kepler, d'après laquelle Vénus ne devait que friser le bord du disque solaire. On ne put d'ailleurs que constater l'entrée de la planète un peu avant le coucher du soleil; néanmoins Horrox épancha son enthousiasme dans un dithyrambe où il célébrait l'union de Vénus avec le dieu du jour. Jusque-là, les passages de Vénus ne sont encore épiés que par simple curiosité; Edmond Halley fut le premier qui en soupçonna toute la portée scientifique. Agé de vingt-deux ans, il venait d'observer à Sainte-Hélène, en 1677, un passage de Mercure au-devant du Soleil; frappé de la netteté avec laquelle la tache noire mordait sur le limbe solaire, il se dit aussitôt que des phénomènes d'une telle précision devaient offrir un excellent moyen de rectifier les distances planétaires à cause de l'influence considérable que les parallaxes des planètes exercent sur les instants de l'entrée et de la sortie. Pour Mercure, cette influence est bien moins sensible que pour Vénus; aussi Halley eut-il soin de recommander aux astronomes à venir le passage de 1761, dans deux Mémoires restés célèbres. « Que le ciel, dit-il en terminant, que le ciel favorise leurs observations par le plus beau temps! Et quand ils auront atteint le but et déterminé de leur mieux notre distance au Soleil, qu'ils veuillent bien se souvenir que c'est un Anglais qui a eu le premier cette heureuse idée. »

On n'eut garde d'oublier cette pressante recommandation. De vastes préparatifs furent faits en vue des passages de 1761 et de 1769. Les souverains et les corps savants organisèrent à l'envi des expéditions qui devaient aller observer le phénomène dans des lieux éloignés, choisis de manière que l'effet de la parallaxe fût aussi grand que possible. Le 6 juin 1761, des lunettes furent braquées sur le Soleil au cap de Bonne-Espérance, en Laponie, à Tobolsk en Sibérie, en même temps qu'en Europe; pourtant quelques circonstances défavorables empêchèrent encore de tirer de ces mesures tout le parti qu'on en attendait. En revanche, le passage de 1769 fut observé avec un plein succès dans toutes les parties du monde. Cook et l'astronome Green étaient allés à Taïti, l'abbé Chappe d'Auteroche en Californie, Pingré à Saint-Domingue. Le roi de Danemark avait emprunté à Marie-Thérèse le père Hell pour l'envoyer à Wardhus, en Laponie. En combinant les diverses observations obtenues dans des lieux si éloignés, on trouva pour la distance du Soleil des valeurs déjà très-approchées de celles que les astronomes adoptent aujourd'hui.

Parmi les observateurs qui prirent part à ces travaux, il en est un qui est devenu célèbre par ses malheurs. Son voyage fut une odyssée, et le guignon fut son pilote. Le Gentil de la Galaisière avait reçu la mission d'observer le passage de 1761 à Pondichéry. Il s'était embarqué au mois de mars 1760, et il atterrit à l'Ile-de-France le 10 juillet suivant; mais dans l'intervalle, la guerre avait éclaté entre la France et l'Angleterre, et il dut attendre cinq mois qu'une frégate française pût se risquer dans les mers de l'Inde. Lorsqu'il arriva en vue de Pondichéry le 24 mai 1761, il trouva cette ville au pouvoir des Anglais, et le 6 juin il était encore en mer quand le passage eut lieu. Il vit le Soleil briller dans un ciel pur et sans nuages, mais il fut impossible d'y pointer les lourds télescopes qu'il avait à bord et qui eussent exigé une installation fixe. Le Gentil prit alors un parti héroïque. « J'y suis, dit-il, j'y reste. » Et il attendit huit ans sur la côte de Coromandel le passage de 1769. Il employa ce temps à étudier le climat de l'Inde, les courants maritimes, l'astronomie des brahmanes, et à déterminer des positions géographiques. Enfin le grand jour arriva. La saison avait été excellente, le mois de mai notamment splendide; Le Gentil était plein de confiance et de courage. Le passage devait avoir lieu le 4 juin, de trois heures à sept heures du matin. La journée du 3 resta belle; à dix heures, Le Gentil se couche après avoir disposé ses instruments. A deux heures, il s'éveille, et il croit entendre la brise du sud-est. « J'en tirai un bon augure, dit-il, parce que je savais que le vent du sud-est est le balai de la côte, et qu'il amène toujours la sérénité; mais, la curiosité m'ayant porté à me lever un moment après, je vis avec le plus grand étonnement que le ciel était pris partout, surtout dans le nord et le nord-est, où il éclairait; avec cela, il faisait un calme profond. Dès cet instant, je me suis condamné; je me jetai sur mon lit sans pouvoir fermer l'œil. » A cinq heures et demie, la tempête se déchaîne, l'air est obscurci par des tourbillons de poussière; vers six heures, le vent tombe, mais les

nuages restent. A sept heures moins trois minutes, moment où devait avoir lieu la sortie de la planète, on aperçoit bien au ciel une légère blancheur qui fait soupçonner où est le Soleil, mais dans la lunette on ne voit rien. « Peu à peu les vents passèrent à l'est et au sud-est, les nuages s'éclaircirent, et on vit le Soleil fort brillant; on ne cessa point de le voir le reste de la journée. Le 5, le Soleil se leva de toute beauté, et la journée fut magnifique. Il en fut de même le 6... Le 7 et le 8, il fit le même temps, en sorte qu'il semble que la matinée du 4 eût été faite exprès. » Le Gentil épuise les hypothèses sur la cause mystérieuse de ce coup de vent tout à fait extraordinaire pour la saison. « La plume, dit-il, me tomba plusieurs fois des mains lorsque le moment vint d'annoncer en France le sort de mon opération. »

Quand Le Gentil revint de la côte de Coromandel, il apprit que l'Académie des sciences, ne recevant pas de ses nouvelles, l'avait tenu pour mort et l'avait remplacé. Un de ses proches avait profité de l'occasion pour faire main basse sur son patrimoine, et ce fut en vain qu'il tenta de le lui arracher. Le Gentil mourut en 1792. Son *Voyage dans les mers de l'Inde* a été publié à Paris en 1779. Le mauvais sort qui semble s'attacher aux pas de cet astronome et sa courageuse lutte avec l'adversité ont quelque chose de profondément touchant. Lorsqu'on songe toutefois aux importantes recherches d'astronomie et de météorologie qu'il rapporta de son long séjour dans l'Inde, et qui sont contenues dans les deux volumes in-quarto qu'il a publiés, on peut dire qu'il n'a point perdu sa peine, et c'est ainsi que la persévérance est toujours récompensée.

Le passage de 1761, qui était visible en Europe, fut d'ailleurs noté par cent soixante-seize observateurs; malheureusement la différence maximum des durées n'atteignit pas cinq minutes, ce qui est trop peu pour une détermination précise de la parallaxe. « L'expérience est notre plus grand maître, dit à ce propos Jean-Dominique Cassini; le fruit de ses leçons nous indemnise du prix des années qu'elles nous coûtent. Le principal but avait été manqué en 1761, faute d'avoir observé dans les lieux où les durées fussent assez différentes. Il était essentiel de ne pas tomber une seconde fois dans le même inconvénient. » En 1769, les stations furent donc mieux choisies. Pingré, qui avait déjà observé le passage de 1761 à l'île Rodrigue malgré un vent violent qui menaçait de renverser ses instruments, fut envoyé par l'Académie des sciences au cap français de l'île Saint-Domingue. L'abbé Chappe d'Auteroche, qui s'était rendu en 1761 à Tobolsk, en Sibérie, pour y observer, « sous les auspices de l'impératrice de Russie, » et qui avait alors perdu cinq mois à franchir les déserts glacés qui séparent Tobolsk de Saint-Pétersbourg, fut désigné cette fois pour aller aux îles Salomon, dans la mer du sud. Ces parages étaient à cette époque sous la domination de l'Espagne, et on n'y pouvait aller que sur un vaisseau espagnol. La cour de Madrid refusa l'autorisation qui lui fut demandée; cependant elle permit à l'abbé Chappe de s'embarquer sur la flotte qui partait pour l'Amérique, et lui donna même deux astronomes espagnols pour l'accompagner. Chappe se rendit avec ses deux aides à San-José, en Californie. L'observation du passage fut couronnée de succès; mais l'abbé Chappe mourut de la fièvre jaune deux mois après, âgé de quarante et un ans. Le gouvernement anglais se dispensa de demander la permission de l'Espagne pour envoyer une frégate dans les mers du sud. Le célèbre Cook, commandant l'*Endeavour*, partit pour une destination inconnue, emmenant avec lui l'astronome Green et le naturaliste Solander; après avoir doublé le cap Horn, il arriva le 13 avril 1769 à l'île de Taïti et s'y établit avec ses compagnons pour attendre le passage. Le père Hell, le père Sainovics et l'astronome danois Borgreving s'étaient installés à Wardhus, au nord de la Laponie, dès le mois d'octobre 1768. C'est ainsi que tout le monde était à son poste quand le phénomène eut lieu. A Paris, il fut observé par Cassini de Thury, Maraldi, le duc de Chaulnes, du Séjour, Lalande, Bailly et d'autres astronomes, tandis que Lemonnier et Chabert l'observèrent au château de Saint-Hubert en présence du roi; mais le temps fut très-mauvais ce jour-là, le Soleil était beaucoup trop bas, et les observateurs n'étaient point assez préparés à ce genre particulier d'observations; les instants notés par eux différaient de 20 et de 30 secondes.

Quand les astronomes envoyés dans les parages éloignés revinrent de leurs expéditions, qu'on eut entre les mains les résultats obtenus, et qu'on put procéder aux comparaisons afin d'en déduire la parallaxe du Soleil, on vit bien que le phénomène du passage était loin d'of-

frir la netteté géométrique tant vantée par Halley. Cent quarante-neuf observateurs en avaient noté les diverses phases. Selon la manière dont on essayait de combiner les instants notés, on trouvait des nombres plus ou moins grands pour la parallaxe du Soleil. Pingré, Lexell, Dionys du Séjour, le père Hell, Lalande, arrivaient par leurs calculs à des valeurs qui variaient de 8″.9 à 8″.5; il fallait donc s'avouer que les erreurs inhérentes aux observations devaient être beaucoup plus considérables qu'on ne s'y était attendu.

C'est qu'en effet le phénomène des *contacts* se complique d'apparences bizarres qui laissent planer une grande incertitude sur l'instant précis où Vénus entre sur le disque du Soleil et sur celui où elle en sort. On voit d'abord le Soleil, au point où l'entrée doit avoir lieu, s'échancrer légèrement, puis la brèche augmente, prend la forme d'une tache ronde qui s'avance sur le Soleil, et au bout d'un temps qui varie de 15 à 30 minutes, ce disque noir, dont le diamètre est quarante fois plus petit que celui du disque solaire, se détache complétement du bord lumineux. C'est le moment du premier *contact interne*. Quelques heures plus tard, la tache noire, qui a diminué lentement sur le disque radieux, s'approche du bord opposé, on observe le deuxième contact interne; puis elle sort peu à peu comme elle était entrée. L'instant où la planète touche le bord du Soleil et celui où elle l'abandonne complétement ne peuvent être notés d'une manière précise; malheureusement les contacts internes même sont plus ou moins incertains. En effet, quelques secondes avant de se détacher du bord solaire, la tache obscure semble s'allonger comme si elle était accrochée, retenue au bord : il se forme un *ligament* noir; puis ce ligament se rompt tout à coup et un filet de lumière jaillit entre le disque noir et le bord solaire. De même avant le deuxième contact interne une goutte noire se forme subitement entre le bord de Vénus et celui du Soleil; ce point noir diminue et disparaît enfin quand les bords semblent se toucher. Ces circonstances sont nettement indiquées par l'abbé Chappe, le père Hell et quelques autres astronomes; mais tous ne les ont pas notées, et l'on ne sait alors comment interpréter les observations. On ne saurait même dire laquelle des diverses phases qui viennent d'être décrites représente vraiment l'instant du contact. De là des incertitudes de 20 et de 30 secondes, qui expliquent pourquoi les résultats obtenus par le calcul des observations de 1769 sont si discordants.

En 1824, l'astronome allemand Encke entreprit une discussion approfondie de tous les matériaux relatifs au passage de 1769; il crut pouvoir fixer définitivement la valeur de la parallaxe solaire à 8″.57, et ce nombre, qui s'accordait avec le résultat trouvé par Delambre, passa dans tous les traités d'astronomie. Ce qui a départagé les astronomes et fait prévaloir jusque dans ces derniers temps une valeur erronée de la parallaxe solaire, c'est qu'elle s'accordait fortuitement avec celle que Laplace et Burg avaient obtenue par une voie tout à fait différente, en se fondant sur une certaine inégalité du mouvement de la Lune.

Mais le problème ne devait pas tarder à changer d'aspect. Les géomètres, creusant de plus en plus la théorie de la gravitation, avaient perfectionné les tables des mouvements planétaires en même temps que les procédés d'observation étaient devenus plus rigoureux, plus délicats. M. Le Verrier, en déterminant avec une précision admirable les mouvements de la Terre, de Vénus, de Mars, reconnut qu'il était nécessaire d'augmenter d'un trentième la parallaxe du Soleil adoptée sur la foi des calculs de M. Encke. M. Hansen était arrivé au même résultat par sa théorie nouvelle de la Lune. La confiance tenace des astronomes dans la fausse parallaxe commençait à fléchir sous le coup de tant de preuves accumulées quand Léon Foucault vint à son tour jeter dans la balance le résultat de sa mémorable expérience sur la vitesse de la lumière, qu'il avait réussi à mesurer directement à l'aide d'un miroir tournant, bien que la lumière se propage avec une rapidité vertigineuse, car elle franchit 300,000 kilomètres en une seconde. Il put conclure de cette détermination que la parallaxe du Soleil était égale à 8″.86 (1). Ce résultat fut obtenu en 1862. La même année, la planète Mars devait se trouver dans les conditions les plus favorables pour la détermination de sa parallaxe. Elle fut observée avec soin dans les deux hémisphères, et la discussion des obser-

(1) Il résulte du phénomène de l'*aberration* que la vitesse de translation de la Terre dans son orbite est un dix-millième de la vitesse avec laquelle la lumière se propage dans l'espace. Connaissant la vitesse de la lumière, on a donc celle de la Terre (qui est d'environ 30 kilomètres par seconde), et par suite la longueur

vations, qui fut entreprise par M. Stone et par M. Winnecke, donna pour la parallaxe solaire une valeur un peu supérieure à 8″.9 (1). En présence de tous ces résultats, qui se confirmaient mutuellement, les doutes les plus sérieux s'élevaient sur l'exactitude des calculs de M. Encke. Un jeune astronome, M. Powalky, les soumit à une révision sévère en 1864 ; il est arrivé à démontrer qu'en choisissant seulement les meilleures observations et en rectifiant les positions géographiques de quelques-unes des stations où ces observations ont été faites, on peut tirer du passage de 1769 un nombre qui s'accorde avec ceux de M. Le Verrier et de Léon Foucault (2). Ainsi tous les chemins conduisent à la même conclusion : la valeur exacte de la parallaxe solaire doit être comprise entre 8″.8 et 8″.9. C'est là ce que confirmera, selon toutes les prévisions, le passage qui aura lieu le 9 décembre de cette année.

Depuis dix ans, on n'a cessé de discuter le choix des stations et des méthodes les plus propres à donner un résultat satisfaisant. En 1866, une commission présidée par M. l'amiral Jurien de La Gravière fut chargée par le ministre de l'instruction publique d'indiquer les mesures qu'il y aurait à prendre pour faciliter aux astronomes français l'observation du passage de Vénus. M. Puiseux se livra dès lors à un examen minutieux de toutes les circonstances du phénomène de 1874, et traça sur une mappemonde les lignes qui peuvent guider les observateurs dans le choix de leurs stations. Il suffit de jeter un coup d'œil sur cette carte pour reconnaître que le passage complet ne sera visible que dans l'Asie orientale, l'Australie et les mers du sud. Dans une partie de l'Afrique, en Turquie, en Grèce, dans la Russie méridionale, on verra encore la sortie; mais l'entrée aura lieu avant le lever du Soleil. Dans une région assez étendue de l'Océan Pacifique, on ne verra que l'entrée de la planète; le Soleil s'y couchera avant la fin du phénomène. Enfin la terre de la Trinité, au sud du cap Horn, verra le Soleil se coucher et se lever de nouveau dans l'intervalle d'environ quatre heures qui s'écoule entre l'entrée et la sortie. S'il était possible d'aborder aux terres australes, par exemple à la terre d'Enderby, à la terre Victoria, ou seulement aux îles Kerguélen, ce seraient d'excellentes stations; les Anglais ne désespèrent pas de pouvoir s'y installer. La commission du Bureau des longitudes a préféré arrêter son choix sur les îles Saint-Paul et Campbell; M. Bouquet de La Grye, lieutenant de vaisseau, doit se rendre à l'île Campbell, et M. le capitaine Mouchez, accompagné de M. Cazin, à l'île Saint-Paul. M. Janssen, de l'Académie des sciences, se propose d'aller à Yokohama, avec M. Tisserand, directeur de l'Observatoire de Toulouse; MM. Wolf, André et Rayet, de l'Observatoire de Paris, iront *peut-être* dans les mêmes parages. On espère que des stations secondaires pourront être établies à Nouméa, Taïti, Bourbon, Saïgon. Les astronomes russes ont désigné vingt-quatre stations où ils comptent s'établir, principalement en Sibérie et sur les côtes de l'Asie. Les Anglais et les Allemands ont également arrêté leurs plans d'observations. Les premiers ont déjà Sidney et Melbourne, en Australie; ils comptent en outre occuper les stations de Ouahou (Sandwich), Kerguélen, Rodriguez, Auckland (Nouvelle-Zélande), Maurice, Alexandrie. Les Allemands iront au Japon, aux îles Kerguélen, Maurice et Auckland.

---

du chemin qu'elle parcourt dans l'année, d'où l'on peut conclure toutes les dimensions de l'orbite. Dans ces derniers temps, M. Cornu a repris la détermination directe de la vitesse de la lumière par un procédé plus exact en perfectionnant une méthode imaginée d'abord par M. Fizeau et essayée par lui en 1849.

(1) M. Winnecke trouva tout d'abord 8″.964 par les observations faites à Poulkova et au cap de Bonne-Espérance, M. Stone 8″.932 par les observations de Greenwich et celles de Williamstown, en Australie. En 1865, les astronomes de Washington ont entrepris une discussion d'ensemble de tous les matériaux fournis par la campagne de 1862. Pour l'hémisphère nord, on disposait de 154 observations qu'avaient fournies Poulkova, Helsingfors, Leyde, Greenwich, Albany, Washington ; — pour l'hémisphère sud, on avait 143 observations fournies par Williamstown, le Cap et Santiago de Chili. Le calcul a donné 8″.855 pour la valeur de la parallaxe solaire déduite des observations méridiennes de Mars pendant l'opposition de 1862.

(2) M. Powalky est arrivé à une parallaxe de 8″.832, comme résultat le plus probable du passage de 1769; en supposant une erreur de 10 secondes dans la longitude de San-José (où observait Chappe), on aurait 8″.86. En 1868, M. Stone a repris cette discussion du passage de 1769 par une méthode très-différente, mais son résultat s'accorde avec celui de M. Powalky. Il y a toutefois, dans la manière de procéder des deux calculateurs, beaucoup d'arbitraire, comme l'a fait voir M. Faye, et, en somme, il faut avouer que ces observations de 1769 n'offrent plus aujourd'hui qu'un simple intérêt de curiosité ; en forçant un peu l'interprétation, on en tire à peu près tout ce qu'on veut.

Trois méthodes sont en présence, qui ont chacune leurs partisans : l'observation directe des contacts, la mesure micrométrique des positions de Vénus sur le Soleil pendant le passage, enfin la reproduction photographique de l'image du Soleil à des intervalles rapprochés (1). L'observation directe des instants de l'entrée et de la sortie est sans doute ce qu'il y a de plus simple, car elle n'exige qu'une bonne lunette, deux yeux qui sachent voir, et un chronomètre; mais de ces trois choses, celle qu'on rencontre le moins souvent et qu'il est le plus difficile d'acquérir, ce sont encore les yeux. Il est vrai de dire qu'un observateur exercé et intelligent peut faire mieux avec un mauvais instrument qu'un novice avec un instrument de choix. Les observations par à-peu-près ne sont qu'un fatras qui fait perdre leur temps aux calculateurs, et qui embarrasse la postérité jusqu'au jour où on prend le parti définitif de les rejeter. Aussi a-t-on compris que l'observation du prochain passage de Vénus, pour avoir quelque valeur en présence des progrès déjà réalisés dans la connaissance des élements du système solaire, exigeait une préparation spéciale. On a profité du passage de Mercure qui a eu lieu le 4 novembre 1868 pour se *faire la main*. On s'est attaché à étudier le phénomène du ligament noir, ce pont qui, à un certain moment, semble relier le disque obscur de la planète au bord du Soleil. Quelques astronomes l'ont distinctement vu en 1868, d'autres affirment qu'ils ont vu tout simplement le contact géométrique (2). MM. Wolf et André ont eu alors l'idée ingénieuse de reproduire artificiellement les conditions d'un passage. Voici l'expérience qu'ils ont imaginée à cet effet. On découpe dans un écran opaque un trou circulaire derrière lequel on place une source de lumière très-vive : c'est le Soleil. Un petit disque noirci se meut devant cette ouverture, entraîné par un chariot avec une vitesse convenablement réglée. Cette mire à passages étant installée dans la salle de la bibliothèque au Luxembourg, M. Wolf notait les contacts à l'Observatoire, où étaient disposées les lunettes; les instants des contacts étaient enregistrés par un chronographe électrique aussi bien que les positions réelles du disque mobile figurant Vénus. On a pu constater ainsi que la formation de la goutte noire est un phénomène essentiellement accidentel qui dépend de certains défauts de la lunette, qu'il est possible de corriger, et que l'instant du contact réel peut alors être saisi avec une précision presque géométrique. Néanmoins il y a toujours une différence constante entre les moments des contacts estimés par deux observateurs, différence qui tient à des causes physiologiques.

C'est pour échapper aux erreurs inhérentes à la constitution de l'organe de la vue qu'on se propose de faire concourir largement la photographie à l'observation du passage de 1874. La plupart des expéditions emporteront dans leur bagage des appareils spéciaux qu'on appelle *photohéliographes*, qui serviront à obtenir de nombreuses épreuves photographiques de l'image solaire pendant toute la durée du phénomène (3). M. Faye a fait remarquer à ce propos

(1) On trouve un exposé très-lucide de ces méthodes dans le livre de M. E. Dubois, *les Passages de Vénus sur le disque solaire*, Paris, 1873, Gauthier-Villars. Lorsqu'on veut constater la différence des durées du passage, comme le recommande Halley, il faut choisir des stations qui verront le passage complet; mais l'on pourra aussi se contenter des différences des instants correspondants à un seul contact, selon la méthode de Delisle. En 1874, on aura des différences de durée de 26 minutes, et pour les contacts des différences de 20 minutes de temps.

(2) Les observations de 1868 montrent encore des divergences extraordinaires qui prouvent bien que les erreurs de 1769 ne tenaient pas simplement à l'imperfection des instruments. Les temps notés pour le contact intérieur (réduits au centre de la Terre) présentent des écarts qui vont jusqu'à 45 secondes; pour la sortie totale, les variations sont encore plus grandes !

(3) MM. Ad. Martin et Wolf, comme M. Laussedat, proposent de fixer la lunette photographique dans une position horizontale, parallèle au méridien, et d'y renvoyer les rayons solaires à l'aide d'un miroir mobile. M. Janssen, pour obtenir au moment d'un contact une série d'images photographiques à intervalles très-courts, veut donner à la plaque sensible la forme d'un disque qui tourne derrière un écran percé d'un trou, de manière que les diverses parties du contour du disque mobile se trouvent successivement exposées à l'action des rayons qui traversent l'écran.

On trouvera la description de ces procédés dans le tome XLI des *Mémoires de l'Académie des sciences*, ont la première partie renferme les mémoires, rapports et documents relatifs au passage de Vénus qui ont été adressés à l'Académie; la seconde renfermera les rapports des observateurs au retour de leurs expéditions.

qu'un photographe convenablement placé (par exemple sur la côte ouest de la Nouvelle-Hollande, au nord de la baie des Chiens-Marins, qui aura le Soleil au zénith) pourrait à lui seul déterminer par une série de clichés la distance de la Terre au Soleil. En effet, la parallaxe modifie sensiblement les circonstances du passage théorique, calculé pour un observateur placé au centre du globe terrestre, et il en résulte que des observations très-précises obtenues dans une seule station suffiraient à la rigueur pour obtenir la valeur de la parallaxe. L'année 1875 nous dira ce que vaut la photographie comme auxiliaire de l'astronomie de précision.

M. Janssen, que l'Académie des sciences et le Bureau des longitudes avaient chargé d'observer dans l'Inde l'éclipse totale de Soleil qui eut lieu en 1868, découvrit à cette occasion que le spectroscope permet d'explorer en dehors des éclipses le contour du Soleil et d'y constater des phénomènes qui prouvent l'existence d'une atmosphère d'hydrogène incandescent. C'est cette belle découverte qui lui a ouvert les portes de l'Institut. Le 22 décembre 1870 devait avoir lieu une autre éclipse de Soleil, visible en Algérie. M. Janssen, qui se trouvait alors dans Paris assiégé, accepta la mission d'observer cette éclipse. Le vendredi 2 décembre à six heures du matin, il s'échappa de Paris à bord du ballon le *Volta*, qui put opérer à onze heures sa descente près de Savenay, à l'embouchure de la Loire. Malheureusement le mauvais temps empêcha l'observation du phénomène à Oran, où s'était rendu l'intrépide astronome. Au mois de décembre 1871, nous le trouvons de nouveau sur la côte de Malabar, à l'occasion d'une nouvelle éclipse, et cette fois son entreprise est couronnée de succès. On voit que l'observateur désigné pour aller à Pékin en 1874 n'en est point à son coup d'essai. La méthode qu'il a imaginée pour explorer le contour du Soleil, et qui a déjà été féconde en résultats curieux relatifs à la constitution physique de cet astre, pourra être employée avec avantage pour saisir les approches de Vénus avant même qu'elle n'entame le disque lumineux. C'est du moins ce que pense le père Secchi, le savant directeur de l'Observatoire du Collége romain, qui a fait lui-même d'intéressantes recherches sur les phénomènes de l'atmosphère solaire, et qui est un des hommes les plus exercés au maniement du spectroscope. En tout cas, il y aura un sérieux intérêt à faire usage du spectroscope pour surveiller le contour solaire aux moments des contacts, afin de s'assurer si l'agitation incessante de l'enveloppe lumineuse du Soleil ne produit pas des dénivellations qui accélèrent ou retardent l'entrée et la sortie de la planète. La commission allemande s'attache avec prédilection aux mesures micrométriques des distances de Vénus au centre du disque solaire, que l'on pourra se procurer par l'emploi de l'héliomètre (1); mais l'héliomètre est le plus compliqué et le plus délicat de tous les instruments dont les astronomes font usage, c'est celui qui exige le plus d'expérience et de circonspection, et il ne donnera probablement de bons résultats qu'entre les mains d'observateurs exceptionnellement habiles. Au reste, il sera bon que cette méthode soit admise à faire ses preuves comme les autres.

Le second passage de Vénus sur le Soleil, qui aura lieu le 6 décembre 1882, sera visible en France, en Angleterre, dans toute l'Europe. Toutefois à Paris on ne verra que l'entrée de la planète, qui aura lieu à deux heures de l'après-midi, tandis que la sortie n'arrivera qu'à huit heures, quand le Soleil sera couché depuis longtemps. Dans neuf ans, Paris verra donc Vénus entrer sur le Soleil; le 8 juin de l'an 2004, on y verra un passage complet ; puis le 6 juin 2012 une sortie seulement, deux heures après le lever du Soleil. Au point de vue de la détermination de la parallaxe par les contacts, le passage de 1882 sera moins avantageux que celui de 1874 : les différences seront moins considérables d'une station à l'autre ; — mais, si l'on a recours aux procédés micrométriques, les deux passages se valent. C'est ce que M. Puiseux vient de mettre en évidence par une discussion approfondie des conditions des deux phénomènes.

Quelles que soient les méthodes employées, pourvu que, selon le vœu de Halley, « les scrutateurs curieux des astres ne soient pas privés de ce spectacle ardemment désiré par l'importunité d'un ciel nuageux, » on peut espérer que le passage du mois de décembre

(1) L'héliometre est une lunette dont l'objectif a été coupé en deux ; une vis micrométrique fait mouvoir l'une des deux moitiés. Cet appareil a été inventé par Fraunhofer.

prochain donnera des résultats d'une importance proportionnée au progrès des moyens d'observation. Les mécomptes de 1769 renferment pour la génération présente une féconde leçon dont elle tirera son profit.

Si d'ailleurs, par impossible, les observations échouaient plus ou moins complétement en 1874, nous aurions, pour nous consoler, la certitude de pouvoir désormais déterminer tous les éléments du système solaire avec une précision toujours croissante par la seule théorie. En effet les astronomes d'aujourd'hui ont, s'il est permis d'employer une expression un peu triviale, plus d'une corde à leur arc. M. Le Verrier a fait remarquer récemment que, grâce aux longues séries d'observations méridiennes, accumulées depuis l'époque de Bradley, c'est-à-dire depuis cent vingt ans, nous pouvons aujourd'hui déterminer d'une manière très-rigoureuse les inégalités que l'influence de la Terre produit dans les mouvements des planètes Vénus et Mars. Pour Mars, on a même une triple observation concordante faite en 1672 par Richer à Cayenne, par Picard près de Beaufort et par Rœmer à Paris, ce qui porte à deux siècles l'intervalle dont on dispose pour cette planète. On peut ainsi se servir des inégalités en question, pour calculer la masse de la Terre, et une formule empruntée à Newton permet d'en déduire directement la parallaxe cherchée. Or M. Le Verrier arrive ainsi par trois chemins différents à trois nombres presque identiques et dont la moyenne est 8″.86, la parallaxe de Foucault. En présence de ce résultat, il est permis de penser que la mécanique céleste pourrait dès aujourd'hui, à la rigueur, se passer d'une détermination directe de la distance du Soleil. Or les inégalités dont la considération peut ainsi suppléer aux mesures directes grandissent d'année en année, de siècle en siècle, et deviennent de plus en plus sensibles et certaines, elles se capitalisent pour ainsi parler. La méthode qui conduit aujourd'hui à un résultat si frappant deviendra donc avec le temps encore plus précieuse, et elle aura le pas sur l'observation des passages, si on ne se hâte pas de perfectionner ce dernier moyen. La seule difficulté qui se présente, c'est l'incertitude où nous sommes sur l'existence d'autres masses que celles qui nous sont connues dans les parages solaires. L'ensemble des planètes minuscules que l'on découvre maintenant par douzaines ne paraît pas constituer une masse dont il faille sérieusement tenir compte au point de vue des perturbations qu'elles pourraient occasionner; mais il est bien possible que dans les régions voisines du Soleil où chemine Mercure il y ait encore des matières cosmiques d'une certaine importance, dont l'action pourrait déranger les calculs. Dans ces conditions, dit M. Le Verrier, il semble que l'astronomie devrait entrer dans une voie un peu nouvelle : il faudrait d'abord ouvrir ce qu'on peut appeler le *compte des matières célestes*. Remontant dans le passé, on chercherait à quels moments telle ou telle planète a dû exercer une action particulièrement accentuée, et on formerait ainsi pour chacune un dossier spécial en vue de la détermination de sa masse. On ferait le même travail par rapport à l'avenir pour ne laisser échapper aucune occasion favorable de rectifier ces masses. De là résulterait un ensemble d'informations qui conduirait aux plus importants résultats, peut-être à des découvertes inattendues. Il ne s'ensuit pas néanmoins que l'observation des passages de Vénus n'offre pas un intérêt de premier ordre : la concurrence, la rivalité des méthodes, c'est la vie même de la science.

DE LA CRÉMATION DES CADAVRES.

Par le docteur en médecine, professeur Reclam (de Leipzig).

Au nom de l'hygiène publique, la science moderne veut faire revivre l'antique usage de la crémation des morts, et voici l'excellente raison qu'on en donne : empêcher les morts de nuire aux vivants; en d'autres termes, faire que le sol, l'air qu'il renferme et l'eau souterraine se conservent, autant que possible, exempts de germes pestilentiels.

La croûte terrestre est poreuse; c'est chose prouvée depuis longtemps, mais ce qui l'est moins, pour le public, c'est que la poussière, le sable et les cailloux laissent entre eux assez de vides pour que le volume de l'eau et de l'air qui viennent les combler représente, dans

certains cas, à peu près la moitié du volume total. On n'en sera pas étonné en considérant que les substances même les plus dures, telles que la porcelaine et le verre, et qu'on serait tenté de croire parfaitement exemptes de vides et de pores, sont pénétrables à l'air et à l'eau. Il y a déjà trente ans que Brongniart a reconnu qu'en raison de cette propriété la porcelaine ne pouvait servir de réservoir convenable à un thermomètre à air, destiné à mesurer la température des fourneaux. Et dernièrement encore, Salvetat n'a-t-il pas fait un rapport à la Société d'encouragement sur ce fait que la porcelaine émaillée est pénétrable à une solution de couleurs à base d'aniline? Tout récemment, on a constaté dans le bel hôpital de Leipzig, bâti il y a quelques années, que la vitre ordinaire est perméable à l'air et à l'eau. La cuisine de cet hôpital est en sous-sol et protégée par des fenêtres à double châssis de bonne fonte contre des variations trop brusques de température. Par une chaude journée du mois d'août, l'ingénieur de l'établissement fit cimenter avec soin les doubles rangées de vitres, éloignées les unes des autres d'environ 1 centimètre $^1/_2$. Encore aujourd'hui, le ciment maintient le verre et la fonte si adhérents l'un à l'autre que l'œil d'un observateur attentif, armé d'une loupe, ne saurait apercevoir le moindre jour, et cependant il y a de l'eau interposée entre les vitres presque jusqu'à la moitié de leur hauteur. Par où est-elle venue cette eau? pas par des fentes ou des fêlures assurément, car elle se fût écoulée ou évaporée par la même voie; non, c'est à travers les pores de la vitre tournée vers la cuisine et légèrement dilatée par l'air chaud de cet espace qu'elle a pénétré; puis, rencontrant la vitre extérieure parallèle, elle est venue s'y condenser; c'est exactement ce qui a lieu sur les carreaux de nos appartements refroidis par l'air du dehors.

Si donc des corps en apparence imperméables, comme la porcelaine et le verre, se laissent traverser par l'air et par l'eau, il ne faut pas s'étonner que la croûte terrestre aussi soit perméable à l'air, et, comme un canal livrant passage aux gaz délétères émanés des cadavres en décomposition, les conduise jusqu'aux vivants. Mais, dira-t-on, combien y a-t-il d'industriels qui, par la nature même de leurs travaux, vivent dans un milieu de matières putrides et n'en meurent pas! Oui, mais d'abord ces industriels sont protégés par un séjour continuel à l'air libre et par l'aération parfaite dans tous les sens de leurs établissements, exemple les brasseurs et les bouchers; ensuite, ce n'est que dans ces derniers temps qu'on a pu découvrir la vraie cause du mal, témoin cette maladie mortelle due à la présence de parasites engendrés par les matières en putréfaction et que l'on rencontre chez les éplucheurs de laine et les brossiers.

Une preuve irréfragable de la mortalité qu'entraîne la décomposition des cadavres, c'est l'exemple de ces vainqueurs d'Annibal qui payèrent de leur propre vie, sous les murs de Syracuse, l'insulte sacrilége qu'ils firent aux assiégés en profanant les tombeaux et en dispersant les cadavres dans la plaine. Un autre exemple, tout aussi concluant, c'est l'apparition du typhus après l'exhumation de nombreux cadavres; c'est ce qui arriva, au siècle dernier, aux habitants de Riom, en Auvergne, et, il y a près de trente ans, au marché des Innocents lorsqu'on déterra les morts qui y avaient été provisoirement inhumés en 1840. Il n'y a que quelques années de ça, sur la place Saint-Séverin, qui avait servi de cimetière pendant longtemps, le sol exhalait encore une mauvaise odeur quand il faisait humide. Riecke, dans son ouvrage *Sur les effets de la putréfaction*, aujourd'hui presque oublié et classique autrefois, raconte une anecdocte très-instructive. Dans un village du Wurtemberg, le cimetière ayant été transféré ailleurs, on bâtit, par économie, l'école communale sur cet emplacement; l'hiver arriva; la chaleur de la salle aspira l'air du sol, et comme maîtres et écoliers tombaient malades sous l'influence des émanations pestilentielles, il fallut abandonner l'école à son tour.

Mais quelque chose qui nous démontre plus directement encore que l'air le danger des matières en décomposition. c'est l'eau souterraine que nous buvons et que nous aspirons à l'aide de nos pompes. On creuse des fontaines au hasard, sans précautions particulières; c'est encore au hasard qu'on va puiser telle quelle l'eau qui s'y trouve, et dans laquelle se trouve plonger le tuyau de conduite. Cette eau vient peut-être d'un foyer d'infection; personne n'en sait rien. Peut-être a-t-elle séjourné sur des cadavres. C'est à peine si parfois on peut répondre à la question, car la direction des eaux et des courants souterrains n'est connue

que dans un petit nombre d'endroits que l'on mesure, au-dessous de la surface terrestre, la hauteur ou la profondeur de l'eau de mer, eau qui se rencontre partout. Or, l'eau souterraine est un véhicule qui transporte les matières aussi loin que le fait l'eau des rivières et des ruisseaux de la surface. Les preuves abondent. Pettenkofer a trouvé de l'ammoniaque dans l'eau souterraine à une distance de 40 pieds de l'usine à gaz qui l'avait produite. Dans le dernier et remarquable compte-rendu de ses annales de la Faculté de médecine de Saxe, Reinhard raconte que neuf pièces de gros bétail et quelques-unes de petit, toutes victimes de la peste bovine, ayant été enterrées, près de Dresde, à une profondeur de 10 à 12 pieds, on constata, l'année suivante, que l'eau d'un puits éloigné de 100 pieds de la fosse avait une odeur fétide et accusait la présence du butyrate de chaux, qu'à 20 pieds seulement elle avait le goût repoussant d'acide butyrique et contenait jusqu'à 2 grammes de cette substance par litre. On se décida à déterrer les cadavres et à les brûler pour empêcher l'eau de se corrompre davantage. Dans son *Étude sur le choléra à Sondershausen*, parue l'année dernière, Fœrster cite des exemples qui montrent bien jusqu'où peut s'étendre ce transport de matières impures par les courants souterrains; peu de temps après l'établissement d'une usine à gaz à Sondershausen, l'eau de puits, à 562 pas (donc à plus de 2,000 pieds), avait le goût et l'odeur du gaz et cela jusqu'à ce qu'on eut réparé le gazomètre et évité les fuites dans la mesure du possible.

En présence de tels effets, à de telles distances, à quoi peuvent servir les règlements actuels qui ont pour but d'isoler les cimetières des habitations? Quelle sécurité offre cette distance soi-disant protectrice qui, en Italie, est de 100 mètres, en Autriche et en France du double? Celle de 400 mètres, que proposa le Conseil d'hygiène tenu à Bruxelles en 1852, et qui semblait exorbitante, n'est pas suffisante puisqu'il est prouvé que le mal peut s'étendre 500 pieds encore plus loin. *Personne* ne peut nier avec certitude que l'eau souterraine puisse transporter des matières putrides à cette distance et même en certains cas plus loin encore, et certes *tout le monde* n'est pas fait pour boire impunément de si mauvaise eau.

Le seul remède au mal est donc que le sol renferme dans son intérieur le moins d'impuretés possible. Ces précautions sont surtout indispensables dans les villes; car dans ces grands centres, dont la population est si dense, s'accumulent des masses de matières fétides que l'industrie commence à peine à savoir utiliser, tandis que les autorités sont assiégées de réclamations auxquelles elles ne peuvent faire droit avec la meilleure volonté du monde. Aujourd'hui, l'hygiène publique élève forcément le niveau de ses exigences; aussi se croit-elle obligée de frayer les voies qui mènent à les satisfaire, et l'un de ces moyens, c'est la crémation des cadavres.

Inhumation et crémation ne diffèrent pas au fond. Dans les deux, les atomes du corps se combinent avec l'oxygène et l'air; dans les deux, les produits finals de la décomposition sont de l'acide carbonique, de l'eau et des cendres. Mais, dans le premier cas, il faut plusieurs années et nombre d'intermédiaires; et c'est là précisément le danger que courent les vivants et qu'il s'agit de conjurer.

Résoudre aussi vite que possible la substance organique des cadavres dans les produits finals et inoffensifs de la combustion et éviter toutes les réactions intermédiaires qui offensent l'odorat et nuisent à la santé, tel est le résultat technique à atteindre. D'un autre côté, humainement parlant, que le procédé ne cause aux survivants aucune impression désagréable, qu'il se concilie avec le pieux respect dû à la dépouille mortelle de qui nous fut cher, et le but sera, je pense, complétement atteint. Examinons les moyens d'y parvenir.

La crémation sur un bûcher ne nous suffit plus, puisque la crémation des animaux dont nous avons parlé plus haut, et qui eut lieu à Dresde, en 1871, par les soins de l'autorité compétente, exigea trente-six heures pour un bûcher, vingt-quatre heures pour un autre; tous deux, du reste, étant composés de lits de fagots, de paille imprégnée de goudron et de bois. A la fin de l'opération, les cadavres n'étaient même pas complétement réduits en cendre, mais carbonisés seulement. On s'en tint là. Combien de bois fut consommé, on n'en dit rien.

Faire brûler tout un jour le corps d'un parent bien-aimé pour ne le voir, en fin de compte, que carbonisé, et cela après avoir dépensé beaucoup d'argent, c'est triste à penser: non, pas de bûcher.

On doit au docteur G. Polli, de Milan, un procédé plus acceptable : « le bûcher au gaz ». On introduit le cadavre dans un cage cylindrique, faite de gros fils de fer; puis, après l'avoir posé sur une cuvette de métal, on l'entoure d'un manteau d'argile calcinée, légèrement rétréci à sa partie supérieure et reposant sur la cuvette. Entre ce manteau et le grillage de fer sont disposés horizontalement, l'un au-dessus de l'autre, deux ou trois tubes parallèles et circulaires d'où s'échappent de nombreuses flammes alimentées par l'air qui leur arrive à travers des trous pratiqués dans le bord de la cuvette. Les parents du défunt assistent à l'opération dans la pièce même où se fait la crémation. L'inventeur convient qu'outre la vue d'autres sens sont encore affectés, circonstance qui, à elle seule, suffirait pour faire rejeter son procédé.

Brunetti, professeur d'anatomie pathologique à Padoue, en est revenu au bûcher; mais il l'entoure de murs. Le cadavre est posé sur un appareil en fer muni de deux couvercles oblongs de forme cylindrique, qui couvrent complétement le corps et empêchent l'éparpillement des flammes; celles-ci s'échappent, du reste, par une fente longitudinale pratiquée dans chaque opercule. Au dire de Brunetti lui-même, la carbonisation du cadavre durait deux heures et demie; puis on le réduisait en fragments et on le soumettait pendant deux autres heures à l'action d'un nouveau bûcher; alors, on obtenait des cendres blanches.

Les os qui figuraient à l'Exposition de Vienne étaient blancs, mais la cassure en était lisse et les arêtes vives; pour un homme pesant 90 livres, on n'obtint que 1 kilogramme $^3/_4$ de cendres, après avoir consommé 160 livres de bois. Brunetti a donc le mérite d'avoir démontré expérimentalement que la crémation des cadavres est possible sans une trop forte dépense. Mais la pratique de ce procédé et surtout la nécessité de réduire en fragments le cadavre une fois carbonisé blessent trop le sentiment des familles pour que cette méthode puisse être adoptée.

Voici comment opère le professeur Gorini, de Lodi. Il chauffe jusqu'à fusion une substance dont il garde le secret, puis enflamme le cadavre dans le liquide bouillant. Dans une étude parue il y a quelques jours seulement et intitulée : *La crémation envisagée comme moyen le plus rationnel de rendre les derniers devoirs* (Zurich, César Schmidt), Wegmann Ercolani donne, du récit fait par un Italien témoin oculaire de l'opération, une traduction dont nous empruntons le passage suivant : « Une fois que le liquide fut en ébullition, Gorni prit une jambe, un pied, une main, une hanche, enfin la tête d'un cadavre humain gisant à terre. A peine chacune de ces parties était-elle en contact avec le liquide bouillant qu'elle brûlait avec une flamme intense et, au bout d'un temps extrêmement court, étaient complétement détruites. La fumée et les gaz qui sortaient du creuset se perdaient dans l'atmosphère, et non-seulement la décomposition marchait rapidement, mais encore les assistants ne percevaient pas la moindre odeur. » Ainsi, dans un creuset de fer, dans un laboratoire fermé, toute cette masse, qui représentait au moins le quart du cadavre, fut brûlée sans bruit et sans odeur. Le compte-rendu de cette opération se tait sur la durée de la crémation et la quantité des cendres. Si les résultats annoncés se confirment, le procédé est vraiment recommandable par sa simplicité; mais tant que ce liquide restera un mystère, il sera impossible de juger la méthode; force donc est d'en chercher une autre.

Quant à moi, le procédé par *chauffage régénérateur*, que j'ai connu pour la première fois à l'Exposition universelle de 1867, et dont j'ai vu les admirables effets dans certains ateliers, m'a paru la solution la plus satisfaisante du problème. C'est de toutes les méthodes celle qui permet d'atteindre à la température la plus élevée, à la propreté la plus grande et cela dans un espace suffisant, mais relativement le plus petit de tous.

Dans le système régénérateur (inventé par C. W. et Fr. Siemens), la caléfaction a lieu au moyen du gaz d'éclairage et demande trois organes distincts : le générateur, le régénérateur et la chambre où un objet donné est porté à une haute température, fondu et brûlé. Le générateur consiste en une espèce de four maçonné dans lequel on fait brûler, sur une grille, du combustible tel que bois, tourbe, charbon de terre; on limite l'accès de l'air de façon à produire un gaz qui, en général, est un mélange d'oxyde de carbone, d'azote, d'hydrogène carboné et quitte le générateur à une température de 150-200 degrés pour entrer dans le régénérateur, c'est-à-dire dans une pièce de forme cubique dont les murs extérieurs

sont de pierre réfractaire et dont l'intérieur est rempli par des murs disposés horizontalement et verticalement en forme de grillage. Cette maçonnerie intérieure s'échauffe au contact des gaz combustibles qui pénètrent ensuite dans le *caléfacteur* proprement dit et en sortent par une cheminée d'appel très-élevée. A côté du *caléfacteur* ou *chambre de combustion*, se trouve aussi de l'autre côté un *régénérateur* ayant pareillement sa maçonnerie en grillage par laquelle de l'air surchauffé peut se rendre vers la cheminée d'appel, où les gaz combustibles s'introduisent à volonté sitôt que le premier générateur a atteint la température rouge. Ensuite, on peut diriger l'air et les gaz combustibles portés à la chaleur blanche dans la *chambre de combustion*, soit ensemble, soit à part, et en renouvelant cette circulation doubler la chaleur des pierres par celle de la flamme et élever indéfiniment la température. C'est le procédé qui m'a paru le plus expéditif. Le jugement de quelques amis compétents, à qui j'ai fait part de ma manière de voir, n'a fait que confirmer mon opinion.

J'ai eu le bonheur de trouver deux industriels de premier ordre qui s'intéressent vivement à la question et se sont mis à ma disposition avec une extrême obligeance. M. Steinmann, de Dresde, auteur d'un livre très-instructif, *Sur le procédé régénérateur et la manière de le pratiquer*, a construit pour moi, en septembre 1873, une salle pour les cadavres, qui se trouve au-dessus de la chambre à combustion et d'où on les descend dans celle-ci pour y être brûlés par les gaz surchauffés. M. F. Siemens, de Dresde, a perfectionné cette disposition nouvelle, en décembre 1873, par la fermeture appropriée de la *chambre à combustion;* il croyait même pouvoir supprimer un des régénérateurs. Toutefois, ce n'est pas encore là le dernier mot du progrès et, si le procédé était adopté en principe, j'aurais à proposer quelques modifications de détail.

C'est de toutes les crémations la plus simple, celle qui satisfait le mieux la piété des familles. Avant que les proches du défunt se rassemblent, on descend le cadavre (avec ou sans cercueil) dans un espace muré et nu, vide de tout autre objet. Il n'est en contact qu'avec l'air porté à la température blanche et dont l'oxygène vient se combiner aux atomes des tissus organiques. Il brûle sans odeur dans ce milieu ardent comme une bougie se consume sans odeur dans l'air. Il ne reste que de la cendre non mélangée avec des corps étrangers. La combustion est si parfaite que, jusqu'à présent, je n'ai jamais pu constater dans la cheminée d'appel la présence de la vapeur ou de la fumée, mais seulement celle de l'air chaud.

Nous publierons plus tard, *in extenso*, le résultat de toutes les expériences faites en commun. Jusque là, il faut accueillir avec réserve les chiffres relatifs à la durée et aux frais de l'opération; mais une chose certaine c'est que le problème posé par la médecine peut être et sera résolu par l'industrie. La méthode dont je me suis fait le promoteur réduit promptement le corps à un résidu inoffensif, épargne aux familles toute impression désagrable et répond parfaitement à la piété des proches envers les restes précieux de ceux qu'ils pleurent.

NOTICES DIVERSES.

De la fixation des mordants de fer et d'alumine sur les tissus de coton.

Avant les connaissances pratiques nécessaires pour fixer régulièrement les mordants de fer et d'alumine sur les tissus de coton dans des conditions permettant d'obtenir des résultats réguliers, les fabricants d'indiennes travaillaient d'une manière très-incertaine; les pièces imprimées au mordant violet, qu'ils teignaient en garance après les avoir dégommées en bouze de vache, en silicate de soude ou sels à bouzer, devenaient tantôt grisâtres, tantôt rougeâtres; les pièces imprimées en rose à l'acétate d'alumine, les grenats et cachous garancine donnaient souvent des teintes maigres et sans vivacité.

A cette époque, on étendait, après l'impression des mordants de fer et d'alumine, les pièces dans des étendages chauffés à une température de 20 à 25° centigrades, et les chimistes ayant remarqué que les pièces ainsi étendues devenaient beaucoup plus belles par les temps

humides, plusieurs fabricants eurent l'idée de faire arriver de la vapeur d'eau dans leurs étendages afin d'obtenir une atmosphère favorisant l'oxydation et la fixation convenable, pour obtenir régulièrement de bons résultats.

Ces tentatives, commencées de 1845 à 1850, donnèrent des résultats beaucoup plus réguliers ; on étudia au moyen du psychromètre les degrés d'humidité et de chaleur les plus convenables à l'oxydation des mordants et on arriva à construire des étendages conservant continuellement, par les temps les plus secs, les degrés d'humidité et de chaleur nécessaires à une bonne oxydation.

L'humidité des étendages, en ramollissant les épaississants des couleurs, favorise le dégagement de l'acide acétique des mordants et par suite leur oxydation et leur combinaison avec le tissu. Lorsque cette humidité n'existe pas, l'épaississant reste dur et sec et l'acide acétique, se dégageant mal, agit sur les mordants et empêche leur fixation sur les tissus.

Voici pour les différents genres de fabrication les degrés d'humidité et de chaleur les plus convenables pour bien fixer les mordants.

Pour les rouges puce, noirs, violets, cachous teints en garance, garancine et alizarine, on oxyde pendant quarante-huit heures avec 32 degrés d'humidité et 35 degrés de chaleur au psychromètre.

Pour les doubles roses et les rouges avivés, on oxyde les pièces pendant quarante-huit heures avec 27 degrés d'humidité et 30 degrés de chaleur.

Pour le noir d'aniline, on oxyde pendant vingt-quatre heures avec 28 degrés d'humidité et 38 degrés de chaleur.

Lorsqu'on associe le rouge fleur ou alizarine avec du noir d'aniline, on oxyde d'abord le noir pendant douze à dix-huit heures avec 30 degrés d'humidité et 36 degrés de chaleur au psychromètre, puis on oxyde une deuxième fois dans un autre étendage à mordants pendant vingt-quatre heures, avec 27 degrés d'humidité et 30 degrés de chaleur.

La découverte de l'action de l'humidité et de la manière de la régler pour arriver à une oxydation régulière des mordants est le perfectionnement le plus important qui se soit jamais fait dans l'art d'imprimer les tissus.

Avant de connaître les conditions d'une bonne fixation, les chimistes ne savaient souvent pas à quoi attribuer les mauvais résultats qu'ils obtenaient ; ils avaient bien observé que, par les temps secs, ils travaillaient mal et avaient cherché à obvier à cet inconvénient en mélangeant leurs mordants et couleurs avec des sels déliquescents tels que le nitrate de zinc, le nitrate de potasse et le sel ammoniac : mais ces mélanges étaient insuffisants.

Pendant quelque temps, les fabricants ont foulardé leurs tissus de coton dans une dissolution de chlorate de potasse à raison de 10 à 20 grammes de ce sel par litre d'eau ; en imprimant sur ce tissu imprégné d'un oxydant et séché, ils obtenaient une fixation des mordants d'alumine et une oxydation régulière et instantanée des mordants de fer ; ce procédé coûteux, mais bien meilleur que celui de l'oxydation sans le concours de la vapeur d'eau, a été abandonné lorsqu'on a appris à se servir des étendages humides.

Pour abréger la durée de l'oxydation, lorsque les étendages humides sont insuffisants, on ajoute aux couleurs contenant du mordant de fer (puces et violets) $^1/_{12}$ de la couleur oxydante suivante :

Couleur oxydante pour hâter la fixation des mordants.

Cristaux de soude.....	$4^k.200$
Arsenic blanc.....	$2^k.800$

On fait dissoudre dans une chaudière et on ajoute :

Eau.....	36 litres.
Amidon grillé foncé.....	$17^k.500$
Chlorate de potasse.....	$3^k.200$

On fait cuire la couleur oxydante et on ne l'ajoute qu'au moment de l'emploi. Les couleurs qui restent après l'impression doivent êtres mêlées avec des couleurs fraîches pour s'en resservir.

Une autre manière de fixer promptement et sans aucun étendage les mordants d'alumine a été employée avec succès par plusieurs fabricants en passant les tissus imprimés avec des

couleurs à l'acétate d'alumine par une cuve à roulettes en ammoniaque gazeuse; ce dernier s'empare de l'acide acétique et l'alumine se fixe sur les tissus.

Le système le plus économique et le plus expéditif, employé depuis peu de temps pour fixer les mordants de fer sur les tissus de coton, sans qu'il soit nécessaire d'oxyder les pièces à l'étendage humide, consiste à fixer par le dégommage les mordants de fer en un mélange de silicate de soude et d'ammoniaque liquide; mais, jusqu'à présent, on n'est pas arrivé à fixer le noir d'aniline et les mordants d'alumine de cette manière, de sorte qu'on est toujours obligé d'avoir recours à l'oxydation des étendages humides pour la plupart des fabrications. A. Schults.

Note sur une *boussole sphérique*.

M. Emile Duchemin nous communique la note suivante qu'il doit adresser à l'Académie dans la séance du 20 avril. Comme le Secrétaire perpétuel n'a fait que mentionner cette note, nous allons la donner de suite sans attendre la séance. Dr Q.

« J'ai précédemment exposé qu'un anneau d'acier convenablement aimanté produit un aimant ayant deux points neutres et deux pôles magnétiques à l'extrémité du même diamètre ; que ce cercle suspendu par son centre à un fil, ou disposé sur une chape, constitue une véritable boussole ; que l'addition d'un ou plusieurs cercles concentriques augmente la stabilité mécanique et la sensibilité de cet instrument, sans qu'on puisse craindre, comme dans les roses à plusieurs aiguilles, l'influence nuisible des pôles voisins qui tendent à détruire le magnétisme, et qu'au moyen de ces cercles additionnels il était possible de régler, pour ainsi dire, le temps des oscillations de la boussole et l'égalité du moment d'inertie dans tous les sens, principes qu'on doit rechercher avec soin dans la construction des compas circulaires de marine. — Les résultats pratiques obtenus prouvent déjà que je ne m'étais pas trompé.

J'ai l'honneur de venir aujourd'hui appeler la bienveillante attention de l'Académie des sciences sur une modification de cet instrument, ou plutôt sur un autre appareil. Car l'aimantation du cercle deviendra le point de départ de nombreuses applications.

Au moyen d'un ou plusieurs anneaux, il est possible de donner à une boussole une forme sphérique ou sphéroïdale. Par ce système les pôles étant répartis sur une plus grande étendue, l'attraction terrestre est augmentée. On conçoit qu'un tel instrument peut être utilisé de diverses façons. Il serait, selon moi, intéressant de rechercher comment se comporterait, même dans le vide, cette sphère montée sous forme d'un pendule, et d'étudier minutieusement les oscillations magnétiques que pourrait lui imprimer le courant de la terre (1). »

Emile Duchemin.

Profitons de cette nouvelle communication de l'inventeur de la boussole circulaire, si appréciée des officiers de marine qui l'expérimentent avec un succès qui ne se dément pas, pour extraire du volume de M. Henri de Parville (2), qui vient de paraître, la notice qu'il lui consacre ainsi que la figure qui l'accompagne.

BOUSSOLE CIRCULAIRE-DUCHEMIN.

« Le département de la marine a fait essayer cette année, à bord de l'aviso le *Faon*, un nouveau système de boussole imaginé par M. Emile Duchemin.

M. Duchemin, en soumettant des barres d'acier à des électro-aimants, obtient aux points magnétisés directement une série de pôles. De cette façon on crée des aimants à pôles multiples; ces différents pôles sont connus des physiciens sous le nom de points conséquents. Il a été conduit ainsi à produire des aimants circulaires ou des cercles avec deux pôles magnétiques à l'extrémité du même diamètre.

(1) Ces divers instruments sont construits par l'honorable M. Ruhmkorff, dont tout le monde connaît l'extrême habileté.

(2) *Causeries scientifiques*. Découvertes et inventions, progrès de la science et de l'industrie. — Ouvrage orné de 50 vignettes. — Treizième année, 1873. — Prix : 3 fr. 50. — Chez M. J. Rothschild, éditeur, 13, rue des Saints-Pères, à Paris.

Ce cercle aimanté, disposé sur pivot ou suspendu par son centre à un fil, constitue une véritable boussole, le pôle nord se dirigeant vers le sud, le pôle sud vers le nord. La boussole circulaire paraît présenter des avantages sur l'aiguille ordinaire. Les pôles sont répartis sur une étendue plus grande que sur l'aiguille; l'attraction terrestre est multipliée en conséquence. De plus, le cercle formant une figure symétrique autour du point de suspension, la stabilité est plus grande; la masse entraînée par l'action terrestre étant aussi augmentée, il est clair que l'oscillation de la boussole circulaire est moins gênante sous les coups de lame que les oscillations correspondantes de l'aiguille.

A. Cercle d'acier aimanté.
B. Cercle concentrique aimanté.
C. Traverse en aluminium ou autre métal, réunissant les deux cercles à la rose.
NN. Supports en aluminium, fixés sur les points neutres des cercles. — On voit que l'aimantation part des points neutres pour se concentrer en maximum aux deux pôles nord et sud.

A ces divers points de vue, la boussole circulaire nous paraît réaliser un progrès. C'est à une expérience un peu suivie à prononcer en dernier ressort. »

Sur un nouveau procédé de conservation des bois.

Par M. A. Hatzfeld.

La question de la préservation des bois appliquée aux traverses des chemins de fer, poteaux télégraphiques, bois de service, etc., devient, de jour en jour, plus urgente, en présence de l'accroissement des voies ferrées. De toutes les matières employées jusqu'à ce jour, il n'en reste guère que deux en usage : le sulfate de cuivre et la créosote.

Le sulfate de cuivre ne donne que des résultats imparfaits et très-variables. On le comprend facilement : ce sel, très-soluble, doit nécessairement être en partie délayé par les eaux de pluie et l'humidité du sol, de sorte qu'au bout d'un certain temps l'action préservatrice disparaît; de plus, il se produit assez fréquemment dans le bois des altérations qui tiennent à l'impureté du sel employé ou à sa réaction acide, circonstances qu'il est bien difficile d'éviter, lorsqu'on opère industriellement.

Quant à la créosote, c'est une substance relativement rare, d'un prix élevé, de nature inflammable et, par suite, difficile à transporter et à manier; de plus, et c'est peut-être la considération la plus grave, c'est un produit qui, comme ceux qu'on extrait de la houille, peut, d'un jour à l'autre, par suite d'une découverte analogue à celle de l'aniline, acquérir

une haute valeur industrielle; l'emploi en deviendrait impossible pour la préservation des bois.

Il est donc permis d'admettre que ces deux substances ne remplissent qu'imparfaitement les conditions nécessaires, et il devient utile de rechercher s'il n'existe pas d'autre matière pouvant utiliser tous les chantiers existants, c'est-à-dire être injectée indifféremment par les procédés Boucherie (action du poids d'une forte charge de liquide) ou Bréant modifié (actions successives, en vase clos, du vide et d'une pression de plusieurs atmosphères.) Je propose le tannate acide de protoxyde de fer. Voici sur quelles considérations je me fonde.

On sait que le bois se compose de cellulose, formant des cellules dans lesquelles s'est déposée peu à peu, dans les bois parfaits, la lignine, concrétion dure et qui domine dans les bois résistants, tels que l'ébène, le gaïac, le chêne, les noyaux, les coques de noix, etc. Le bois contient, de plus, de la séve, qui tient en suspension des matières gommeuses, des substances azotées, albumineuses, des principes colorants, etc.; ce sont là les éléments de la destruction des bois, qui, en présentant une nourriture abondante et agréable aux parasites animaux et végétaux, subissent une décomposition plus ou moins rapide, et entraînent, par leur altération, celle des autres éléments du bois.

Si l'on parvient à expulser ces matières essentiellement putrescibles ou à les engager dans des combinaisons fixes et inaltérables, on empêchera leur décomposition et, par suite, celle des autres substances organiques plus résistantes, cellulose et lignine. Or un certain nombre de faits d'observation semblent démontrer que l'action du tannin sur les tissus végétaux doit être analogue à celle qu'il exerce sur les tissus animaux, en y opérant une sorte de tannage, qui aura pour résultat de former des tannates albumineux, durs et imputrescibles, tout à fait analogues aux tannates gélatineux produits dans le tannage des peaux.

Ainsi le collage des vins se fait aussi bien au blanc d'œuf (matière albumineuse) que par la colle de poisson (matière gélatineuse); l'acide tannique contenu dans le vin forme, avec l'une ou l'autre de ces matières, un réseau solide qui enveloppe et précipite la lie au fond du tonneau. L'infusion d'écorce de chêne conserve les peaux des animaux, et s'emploie également pour garantir de la pourriture les filets des chasseurs et des pêcheurs. Enfin, parmi les bois exotiques ou indigènes, tendres ou durs, les plus résistants sont les plus riches en acide tannique : ainsi, parmi les bois indigènes, le chêne, le châtaignier, le premier remarquablement dur, le deuxième assez tendre, se conservent tous deux pendant de longues années, et l'on ne peut douter que ce ne soit sous l'influence de l'acide tannique dont ils sont imprégnés, qui réagit, après l'abattage des bois, sur les matières azotées et albumineuses contenues dans leurs vaisseaux capillaires. On est donc fondé à admettre que l'injection d'une solution d'acide tannique dans les bois de diverses essences assurera leur conservation, en les mettant, au point de vue chimique, dans des conditions analogues à celles dans lesquelles se trouve le chêne après l'abattage.

Mais il ne suffit pas de préserver les bois tendres de la pourriture, il faut encore les durcir, et, bien qu'au moyen de l'action de l'acide tannique on y arrive jusqu'à un certain point, par la transformation des matières molles contenues dans les canaux séveux, il est important de donner aux bois d'essence tendre un plus grand degré de dureté, pour pouvoir les employer aux usages industriels. J'arrive à ce résultat en faisant intervenir la remarquable propriété du tannate de fer, qui, *parfaitement soluble* et même incolore à l'état de protoxyde, se transforme sous l'influence de l'air en un *sel insoluble* d'une couleur noire intense. Dissous dans l'acide tannique, à l'état de sel soluble, dans des proportions qui varient selon le degré de dureté à donner au bois, il se transforme rapidement sous l'influence de l'air, se dépose dans les cellules du bois à l'état solide, et lui fait subir une sorte de pétrification, qui augmente encore l'inaltérabilité résultant de l'action de l'acide tannique.

Ainsi se trouve résolue, d'une manière simple et pratique, la question de l'introduction d'un sel insoluble dans le bois. On peut opérer en injectant successivement l'acide tannique, puis un sel de fer soluble, ou au moyen d'une opération unique en injectant, à l'abri de l'air, le tannate de protoxyde de fer préparé à l'avance.

Des résultats d'expériences démontrent l'efficacité de ce système; en effet, on trouve fréquemment dans les terrains ferrugineux des chênes très-anciens, de couleur noire et dans

un état parfait de conservation ; j'en citerai un exemple tout à fait remarquable. En 1830, on a retrouvé, à Rouen, des morceaux de bois de chêne provenant des pilotis d'un pont fondé en 1150 ; ce bois ressemble à l'ébène, dont il a acquis la dureté et la couleur ; l'analyse chimique a démontré que cette modification était due à la présence du tannate de peroxyde de fer (*Chimie* de Berthier). Le raisonnement et l'expérience s'accordent donc pour conclure en faveur du procédé que je propose.

Matières premières et prix de revient de l'injection. — L'écorce de la plupart des arbres, les jeunes rameaux et les feuilles, notamment des chênes, bouleaux, ormes, sumacs, châtaigniers, noyers, etc., les racines de tormantille et de bistorte, le brou des noix, des marrons, les extraits de bois exotiques, renferment le tannin en grande proportion et lui doivent leurs propriétés astringentes.

Dans l'état actuel de l'industrie, on peut se procurer le tannin à 1 franc le kilogramme au plus, au moyen des extraits de bois employés dans la teinture ; mais il faut remarquer que ces produits, employés seulement aujourd'hui au point de vue de la tannerie et de la teinturerie, n'utilisent qu'une bien faible quantité des ressources que présente le règne végétal. Il n'est pas douteux qu'une consommation considérable de ce produit amènerait la création de nombreuses usines, principalement dans les régions pauvres où croissent le châtaignier et autres essences convenables. La richesse industrielle du pays serait ainsi augmentée, en même temps que le prix de revient de ce nouveau produit baisserait notablement. En admettant même le prix actuel, 600 grammes suffisant pour l'injection d'une traverse, le prix de revient de l'acide tannique ne dépasserait pas 0^{fr}.60 par traverse.

Quant aux sels de fer, ils sont d'un prix tellement minime, que c'est à peine s'il y a lieu d'en tenir compte. Les sels de protoxyde de fer, solubles dans l'acide tannique, carbonate, sulfate, protochlorure, pyrolignite, sont faciles à se procurer ou à préparer. Le pyrolignite, qui semble le mieux convenir, vaut 20 francs les 100 kilogrammes, et, au titre de 20° Baumé, contient environ 7 pour 100 de fer. L'acide tannique en neutralisant 12 pour 100 de son poids, si l'on adopte pour produit normal à injecter $^4/_5$ d'acide tannique et $^1/_5$ de tannate de protoxyde de fer, qui reviendra de 0^{fr}.05 à 0^{fr}.06, on arrive, en tout, à une dépense, par traverse, de 0^{fr}.65.

Des essais en grand sont, en ce moment, en cours d'exécution, pour la Compagnie des chemins de fer de l'Est et l'administration nationale des télégraphes, avec l'autorisation et le concours de M. le ministre de l'intérieur.

Collége de France. — Cours de chimie.

M. Schutzenberger, suppléant du cours de chimie de M. Balard, a commencé son cours samedi 2 mai, à midi, et le continuera les mercredis et samedis suivants, à la même heure.

Ce cours a pour objet les phénomènes chimiques comparés de la respiration et de la nutrition dans les végétaux et les animaux.

Par autorisation de M. le ministre de l'instruction publique, M. G. Bouchardat, docteur ès sciences, fera, dans l'amphithéâtre de chimie, quelques leçons sur les *alcools polyatomiques* et sur les *principes sucrés*.

Il a commencé ses leçons le mardi 21 avril, à midi et demi, et les continuera les vendredis et mardis, à la même heure.

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Actualités scientifiques publiées par M. l'abbé Moigno (1).

PREMIÈRE SÉRIE.

Sur la Radiation ; par M. John Tyndall ; traduit de l'anglais. — Brochure in-18 jésus. 1 fr. 25

(1) En vente au bureau des *Mondes*, rue du Dragon, 18, et chez M. Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55.

Sur la force de combinaison des Atomes ; par M. A.-W. Hofmann ; traduit de l'anglais, avec un aperçu de philosophie chimique. — In-18 jésus..... 1 fr. 25

Analyse spectrale des Corps célestes ; par M. William Huggins ; traduit de l'anglais. — In 18 jésus..... 1 fr. 50

La Calorescence. — *Influence des couleurs et de la condition mécanique sur la chaleur rayonnante ;* par M. John Tyndall ; traduit de l'anglais. — In-18 jésus..... 1 fr. 50

La Force et la Matière. — La Force. — *Deux conférences* de M. Tyndall, traduites de l'anglais, avec appendice sur la nature et la constitution intime de la matière. — In-18 jésus..... 1 fr. 50

Les Éclairages modernes. Conférences de M. l'abbé Moigno. — Éclairage aux huiles et essences de pétrole. — Éclairage au magnésium. — Éclairage au gaz oxhydrogène. — Éclairage à la lumière électrique. — Régulateur de la pression du gaz. — In-18 jésus... 2 fr.

Sept leçons de Physique générale ; par M. Augustin Cauchy, avec un appendice sur les rapports de la science avec la foi. — In-18..... 1 fr. 50

Physique moléculaire. Ses conquêtes, ses phénomènes et ses applications. In-18 jésus. 2 fr. 50

Six leçons sur le chaud et le froid, faites à un jeune auditoire pendant les vacances de Noël ; par M. John Tyndall ; traduites de l'anglais. — In-18 jésus..... 2 fr.

Faraday inventeur ; par M. John Tyndall ; traduit de l'anglais. — In-18 jésus..... 2 fr.

Saccharimétrie optique, chimique et mélassimétrique. — In-18 jésus..... 3 fr. 50

Mélanges de Physique et de Chimie pures et appliquées. — In-18 jésus..... 3 fr. 50

Science anglaise. Son bilan en août 1868. — Réunion de Norwich. — In-18 jésus.. 2 fr. 50

Science anglaise. Son bilan en 1869. — Réunion à Exeter de l'Association britannique pour l'avancement des sciences. — In-18 jésus, de 416 pages..... 3 fr. 50

Les Aliments. Quatre conférences faites à la Société des arts de Londres ; par M. le docteur Letheby ; traduites de l'anglais. — In-18 jésus..... 3 fr.

Esquisse historique de la théorie dynamique de la chaleur ; par M. Peter Guthrie Tait, professeur à l'Université d'Édimbourg ; traduite de l'anglais. — 1 vol. in-18 jésus. 3 fr. 50

Constitution de la Matière et ses mouvements, nature et cause de la pesanteur ; par le Père Leray, de la congrégation des Eudistes, avec une préface par M. l'abbé Moigno. — In-18 jésus, orné de figures..... 2 fr.

Théorie du Vélocipède. — Sur les lois de l'écoulement de la vapeur ; par M. Macquorn Rankine, professeur à l'Université de Glascow. Traduction par M. J.-B. Viollet, revue par M. l'abbé Moigno. — Brochure in-18 jésus..... 1 f. 25

Les Métamorphoses chimiques du Carbone. Leçons faites à un jeune auditoire dans Royal-Institution ; par M. William Odling. — In-18 jésus..... 2 fr.

Géologie des Alpes et du Tunnel des Alpes ; par M. Élie de Beaumont. *Nouvelles observations géologiques des roches anthracifères des Alpes* ; par M. Sismonda ; traduit de l'italien par M. l'abbé Moigno. 1 vol. in-18 jésus, orné d'une carte géologique du tunnel des Alpes. 2 fr.

Les Phénomènes et les Théories électriques. Programme d'un cours en sept leçons ; par M. le professeur Tyndall ; traduit de l'anglais. — In-18 jésus..... 1 fr. 50

La Lumière. Notes d'un cours de neuf leçons. — Sur le rôle scientifique de l'Imagination ; par M. John Tyndall, professeur à Royal-Institution ; traduit de l'anglais par M. l'abbé Raillard, revu par M. l'abbé Moigno, accompagné d'un appendice sur l'arc-en-ciel ; par M. l'abbé Raillard. — In-18 jésus, de 184 pages..... 2 fr.

Recherches sur les Agents explosifs modernes et sur leurs applications récentes, recueillies et résumées par M. l'abbé Moigno. — In-18 jésus, de 144 pages..... 2 fr.

Religion et Patrie vengées de la fausse science et de l'envie haineuse ; par M. l'abbé Moigno. — In-18 jésus, de 144 pages..... 1 fr. 50

Sursaturation. — I. Des solutions gazeuses. — II. Des solutions de vapeurs. — III. Des solutions salines ; par M. Charles Tomlinson. Traduit de l'anglais sous la direction de M. l'abbé Moigno. — In-18 jésus, de 160 pages..... 2 fr.

Éléments de thermodynamique ; par M. J. Moutier, ancien élève de l'École polytechnique. — In-18 jésus..... 2 fr. 50

Sur la force de la Poudre et des Matières explosives; par M. Berthelot, professeur au Collége de France. 2e édition. — In-18 jésus..... 3 fr. 50

Optique moléculaire. — Effets de précipitation, de décomposition, d'illumination, produits par la lumière; recueillis et résumés par M. l'abbé Moigno. — In-18 jésus, de 208 pages. ..... 2 fr. 50

deuxième série. — *Cours de science illustrée.*

L'Art des Projections; par M. l'abbé Moigno, avec 103 figures intercalées dans le texte. — In-18 jésus..... 2 fr. 50

La Photomicrographie en 100 tableaux pour projections, texte explicatif; par M. Jules Girard. — In-18 jésus, illustré de 29 figures..... 1 fr. 50

Les Accidents. Secours à donner, en cas d'absence de l'homme de l'art. Traduit de l'anglais par M. le docteur Deleschamps. Avec les instructions françaises du Conseil de salubrité. — In-18 jésus, illustré de 30 figures sur bois..... 1 fr. 25

Égouts et Irrigations (*Assainissement des villes et des cours d'eau*); par M. A. Ronna, ingénieur. 1 vol. in-8°, avec planches et figures. J. Baudry, éditeur. — Prix : 12 fr.

Peu de problèmes ont été l'objet d'une préoccupation aussi constante que celui de l'assainissement des villes par une distribution abondante d'eaux salubres ; une bonne canalisation pour l'écoulement immédiat des eaux impures et des déjections ; enfin par un emploi rationnel des liquides fertilisants rejetés le plus souvent par les égouts dans les cours d'eau, au détriment de l'hygiène publique et de l'agriculture.

Le livre des *Égouts et Irrigations*, extrait des *Mémoires de la Société des ingénieurs civils*, fait suite à un premier travail du même ingénieur sur l'*Utilisation des eaux d'égout* ou du *sewage*, et résume les faits les plus remarquables de la question complexe qui s'étudie depuis trente ans en Angleterre.

M. Ronna commence par exposer la législation et les réformes sanitaires accomplies chez nos voisins depuis 1848 ; les conditions d'infection des eaux courantes, et les conclusions des grandes enquêtes parlementaires. Il examine ensuite les applications de la récente loi qui protége les rivières et aborde l'examen chimique des eaux d'égout au point de vue de leur valeur agricole.

La Deuxième partie se complète par la description des procédés mécaniques de décantation et de filtrage, et des nombreux systèmes d'épuration chimique, à l'aide des mélanges et sels de chaux, de fer, d'alumine, etc., essayés à Leicester, à Ealing, à Leeds, à Bradford, à Londres, à Reims, à Paris, etc.

Dans la Troisième partie, l'auteur passe en revue les exemples multiples de l'emploi des eaux directement sur le sol, en insistant par une foule de faits inédits sur les cultures auxquelles elles sont appropriées ; sur les rendements agricoles obtenus dans les fermes et exploitations qui arrosent avec le sewage sans autre engrais. Enfin, il détermine les conditions techniques de l'irrigation et de la culture, et développe les considérations de théorie et d'expérience à l'appui de la salubrité contestée de cette pratique.

M. Ronna termine par la situation sanitaire des grandes capitales : Londres, Paris, Bruxelles et Vienne, et la discussion du système de collecte à l'aide des fosses comparé à celui de l'écoulement des égouts.

Géologie de la France ; par M. Amédée Burat, professeur d'exploitation des mines, à l'École centrale des arts et manufactures. — 1 vol. grand in-8°, avec de nombreuses gravures intercalées dans le texte. — J. Baudry, éditeur. — Prix : 16 francs.

La *Géologie de la France*, de M. Amédée Burat, est un voyage complet dans toute l'étendue de son territoire. L'auteur s'est d'abord appliqué à définir les caractères orographiques de l'ensemble, à faire ressortir les relations de ses reliefs avec sa constitution géologique. Il détaille ensuite ses caractères géologiques, en parcourant les grandes vallées suivies par les chemins de fer et signalant, partout où ils sont visibles, les terrains qui en forment les ver-

sants. Il pénètre dans les pays de montagnes, en fait ressortir les caractères physiques et la composition, exposant au lecteur le résumé des observations laborieuses qui en ont fait connaître le mode de formation. Les Alpes, les Pyrénées, les régions montagneuses du centre, de la Bretagne et des Ardennes, sont des champs d'études nouvelles qui laissent au voyageur les souvenirs les plus intéressants. Descendant de ces hautes régions dans celles qui sont moins accidentées, jusqu'aux pays de plaines et aux zones d'alluvions littorales, on voit que ces contrées ne présentent pas moins d'intérêt, et que dans tous les terrains de la série géologique on peut trouver des observations et des applications utiles.

Ce livre résume d'une manière pratique les études faites depuis quarante ans sur le sol de la France et permet au lecteur de se les assimiler sans difficulté et sans fatigue. Ajoutons qu'il a été édité avec le plus grand soin par M. Baudry.

Traité de chimie générale élémentaire; par M. A. Cahours, membre de l'Institut. — *Chimie organique*, leçons professées à l'École polytechnique. — 3 vol. in-18 jésus, avec figures dans le texte; 1874-1875. — Prix, pour les souscripteurs : 15 francs. — Chaque volume se vend séparément 6 francs. — Le tome Ier de la *Chimie organique* vient de paraître; le tome II paraîtra en octobre 1874, et le tome III en janvier 1875.

Ce premier volume, de 450 pages, en vente aujourd'hui chez M. Gauthier-Villars, l'éditeur comprend, indépendamment de généralités sur les substances organiques et d'un exposé sommaire des méthodes de l'analyse élémentaire, l'histoire des hydrocarbures, divisés en quinze familles distinctes, ainsi que celle des alcools qui s'y rattachent d'une manière si étroite.

Causeries scientifiques. Découvertes et inventions. Progrès de la science et de l'industrie. — Ouvrage orné de 50 vignettes. — Treizième année, 1873. — 1 vol. in-18, de 356 pages. — Prix : 3 fr. 50. — Chez M. J. Rothschild, libraire-éditeur, 13, rue des Saints-Pères, à Paris.

Les articles que nous avons surtout distingués dans ce charmant et si instructif volume sont : le cœur et le cerveau, avec de très-fidèles illustrations, — un chapitre curieux d'astronomie stellaire, — la pisciculture en Europe, — enrochement des obus, — les eaux potables, — les filtres, — les courants de la mer; — le corps humain : absorption et exhalation par la peau, — variations de poids incessantes du corps humain, etc.; — l'homme-chien, — les frères Siamois, — Millie-Christine. Les grands travaux projetés ou établis en Europe, etc., etc.

Les Passages de Vénus sur le disque solaire, considérés au point de vue de la détermination de la distance du Soleil à la Terre. — Passage de 1874. — Notions historiques sur les passages de 1761 et 1769; par M. Edmond Dubois, examinateur-hydrographe de la marine. — 1 vol. in-18 Jésus, avec figures dans le texte. — Prix : 3 fr. 50, par la poste, pour toute la France. — Chez M. Gauthier-Villars, libraire-éditeur, quai des Grands-Augustins, 55.

Ce petit volume, de 245 pages, supérieurement édité par M. Gauthier-Villars, est le guide indispensable de tous ceux qui veulent s'enquérir et suivre avec intérêt la grande solennité astronomique qui s'accomplira le 9 décembre de cette année et que de nombreux astronomes se préparent à aller observer dans les parages du grand Océan, au Japon, en Chine, en Australie, dans les mers du sud. L'article de M. Radau, que nous publions aujourd'hui, sera une lecture préparatoire on ne peut plus fructueuse pour ceux qui voudront acheter le livre de M. Dubois et faire du passage de Vénus une étude tout à fait complète. On sait que M. Edmond Dubois est un de nos astronomes et physiciens les plus instruits et les plus compétents.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

43040 Paris. — Typographie de Ve RENOU, MAULDE, et COCK, rue de Rivoli, 144.

LIBERTÉ. — ÉGALITÉ. — FRATERNITÉ.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE.

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES.

Travaux publiés à l'étranger.

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES.

JOURNAL MENSUEL.

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

390e Livraison. JUIN. Année 1874.

AVIS.

Nous avons l'honneur de prévenir nos Abonnés, dont l'abonnement court depuis le mois de janvier de cette année, que nous attendrons jusqu'au 20 juin le montant de leur abonnement. Passé ce délai, nous remettrons nos traites au banquier qui les fera encaisser à partir de la fin de juin. Nos Abonnés, s'ils veulent éviter 1 franc de frais d'encaissement, doivent donc nous envoyer de suite le montant de leur abonnement par un bon sur la poste, de 20 francs, à notre ordre.

Nous engageons nos Abonnés d'Alsace-Lorraine à nous faire leur abonnement directement, afin d'éviter un retard dans l'envoi de leurs livraisons qui ne dépend pas de nous.

Dr QUESNEVILLE.

Ce 5 juin 1874.

SOMMAIRE.

Pages

Les produits chimiques à l'Exposition universelle de Vienne (suite). — Expositions spéciales des différents pays ; par M. Emile Kopp 499

Laboratoire technique du Polytechnicum de Zurich 509

Essai sur l'effet de différents réactifs sur quelques matières colorantes artificielles fixées sur laine, soie et coton ; par M. Bibanow, de Susdal (Russie) 509

Fabrication du vinaigre d'alcool ; par M. P. Peund 515

Leçons sur la fabrication de la bière, considérée au point de vue chimique ; par M. le docteur J. Graham 531

Toxicologie 538

Recherche de l'acide prussique ; par M. Henri Struve 538

Académie des sciences 545

SÉANCE DU 13 AVRIL. — Le Jubilé scientifique de M. Becquerel. Allocutions de M. Bertrand et de M. Élie de Beaumont. Réponse de M. Becquerel. — Confirmation de l'élection de M. Breguet. — Remarques sur le spectre de la vapeur d'eau ; par M. Janssen. — Sur les lois de la résistance de l'air ; par M. Dupuy de Lôme. — M. le général Morin fait l'éloge des anciennes poudres de guerre. — Sur des réactifs permettant d'obtenir des patines de diverses couleurs à la surface des bronzes ; par MM. Paul Christofle et Bouilhet. — De la présence de la lithine dans le sol de la Limagne et dans les eaux minérales d'Auvergne ; par M. P. Truchot. — Réclamation de M. Mathieu contre M. Moncoq. — Un nouveau prix à l'Académie, qui ne sait qu'en

Pages

faire. — Sur quelques sels acides; par M. H. Lesueur. — Dialyse du silico-aluminate de soude; par M. H. Le Chatelier. — Le rôle des veines dans l'absorption; par M. Oré. — Rôle des néocytes dans les métamorphoses des substances organiques; par M. Gubler. — Curieuses recherches de M. Bourrel sur les moyens d'éviter la transmission de la rage chez le chien et le chat..... 545

Séance du 20 Avril. — Sur la formation des diverses substances cristallisées dans les espaces capillaires; par M. Becquerel. — Le Phylloxera et les vignes américaines à Roquemaure (Gard); par M. Planchon. — Mode de conservation des bois à l'aide du fer métallique; par M. Hubert. — Sur le tétraiodure de carbone; par M. G. Gustavson. — Nouvelles recherches sur le phosphore noir; par M. Blondlot. Opinion de M. P. Thenard. — Action de l'hydrogène pur sur le nitrate d'argent; par M. H. Pellet. — Recherches sur les phosphates solubles destinés à l'agriculture; par M. A. Millot. — Action du brome sur l'acide bibromosuccinique; par M. Edm. Bourgouin. — Sur les alcools contenus dans les eaux sures des amidonniers et dans les produits de la fermentation butyrique du glucose; par M. G. Bouchardat. — Sur le dosage de l'alcool dans l'eau, les vins et les liqueurs sucrés; par M. Salleron. — Sur la matière colorante du vin; par M. E. Duclaux. — Sur les acides volatils du vin; par le même. — Travaux du capitaine Castan sur les poudres..... 550

Séance du 27 Avril. — La production de la gomme dans les arbres fruitiers considérée comme phénomène pathologique; par M. Ed. Prillieux. — Sur les conclusions à tirer de l'application des théories thermo-chimiques aux corps explosifs en général et aux poudres de guerre en particulier; par M. F. Castan. — Sur un moyen de purifier les huiles minérales; par M. Masson. — Sur l'emploi de l'oxygène mêlé à l'air atmosphérique dans la respiration; par M. A. Gaudin..... 557

Séance du 4 Mai. — Sur la profondeur de la couche aimantée; par M. J. Jamin. — Suite des recherches de M. P.-A. Favre sur l'hydrogène. — Action de l'eau distillée sur le plomb; par M. Isidore Pierre. — Rapport de M. Bouley sur un appareil à transfuser le sang. — Note sur le dosage de l'acide phosphorique; par M. F. Jean, etc., etc..... 559

Séance du 11 Mai. — Plusieurs communications de M. Serret. — Sur la théorie de la formation du nitre au Pérou; par M. Antony Guyard. — Recherches sur la coniférine; formation artificielle du principe aromatique de la vanille; par MM. Tiemann et W. Haarmann. — Observations de M. Lartigue sur l'ascension de M. Crocé-Spinelli. — Moyen d'empêcher l'action de la gelée sur les vignes; par M. L. Giraud, etc., etc..... 561

Séance du 18 Mai. — M. Serret présente le sixième volume des œuvres de Lagrange. — Nouvel appareil de M. Mathieu pour la transfusion du sang. — Suite des mémoires de M. Ledieu. — M. Frankland. — Élection d'un nouvel associé étranger, M. Tchébychef. — Élection d'un correspondant, M. Ollier. — Emploi des grenailles de fer pour remplacer les grenailles de plomb pour le rinçage des bouteilles; par M. Fordos. — Quatrième mémoire de M. Abel, etc., etc..... 562

Mémoires de M. A.-W. Hofmann..... 564

Synthèse de l'essence de *Cochlearia officinalis*. — Sur le sulfocyanate de crotonyle. — Sur l'essence de *Tropæolum majus*. — Sur l'essence de *Nasturtium officinale*. — Sur la méthylaniline. — Synthèse de monamines aromatiques au moyen d'une transformation moléculaire..... 564

Sur la coniférine et sa transformation en vanilline; par MM. F. Tiemann et Wilh. Haarmann..... 577

Sur les mélanges réfrigérants; par M. Berthelot..... 586

De la fixation des mordants de fer et d'alumine sur les tissus de coton (Suite); par M. A. Schultz..... 588

Brevets d'invention..... 591

Correspondance. — A propos du mémoire de M. Danet..... 592

LES PRODUITS CHIMIQUES A L'EXPOSITION DE VIENNE.

Par M. E. Kopp (1).

EXPOSITIONS SPÉCIALES DES DIFFÉRENTS PAYS (*Suite*).

5° Italie.

Ce que nous avons dit de l'Autriche et de la Hongrie s'applique également à l'Italie. Ce pays possède de grandes richesses dans tous les trois règnes; et l'on fait naturellement de grands efforts pour y exploiter au mieux ces richesses naturelles, malgré le manque malheureusement très-sensible de combustibles minéraux et végétaux. En effet, l'Italie n'a pas de charbon de terre; ses forêts ont été si mal administrées qu'à l'exception de quelques contrées, d'un accès très-difficile, les Alpes et les Appenins sont presque complétement déboisés, au grand détriment de l'agriculture dans les plaines; et les gisements de lignites, qui ne manqueraient pas d'importance, ne sont pas encore suffisamment explorés et ouverts à l'industrie.

Malgré ces obstacles très-sensibles qui s'opposent à l'exploitation des richesses actuelles, on a fait, surtout dans les quatre dernières années, des efforts extraordinaires pour développer les industries existantes et pour en créer de nouvelles. Cette tendance s'est manifestée aussi à l'Exposition de Vienne par le nombre relativement très-considérable d'exposants italiens. Aussi la grande industrie chimique était elle représentée par un assez grand nombre de maisons, dont quelques-unes ont une certaine importance.

Sclopis, Bechis et Comp., à Turin. — Production : acide sulfurique, 10 000 quintaux; acide nitrique; sulfate de fer, 10,000 quintaux; sulfates de soude, de magnésie, d'ammoniaque et de cuivre; superphosphate; mordants divers; oxyde de fer calciné et hydraté (ocre).

L'acide sulfurique est préparé avec les pyrites du val d'Aoste, qui appartiennent à cette maison et qui se distinguent par leur beauté et leur richesse. Le sulfate de fer se fabrique en partie avec les résidus de pyrite, en partie avec de la limaille de fer et de l'acide sulfurique étendu; la matière première du sulfate de magnésie est la giobertite (carbonate de magnésie hydraté), qui se trouve en grandes masses et à l'état de pureté très-grande dans les environs.

G. Candiani et Biffi, à Milan. — 60 ouvriers.

Valeur de la production, 600,000 francs.

Acide sulfurique avec du soufre de Sicile, 19 - 20,000 quintaux; acides nitrique et chlorhydrique; sulfates de fer, de soude, etc. L'usine prépare encore du verre soluble et, depuis quelque temps, aussi de la nitroglycérine qui, incorporée à de la laine, constitue une matière explosive nommée *fulminaline*.

E. Berio, à Sampier d'Arena, près de Gênes. — Sel marin, 30,600 quintaux; salpêtre en cristaux et en poudre, 36,000 quintaux.

Valeur de la production, près de 2 millions de francs.

A. Conti, à Castrocaro, près de Florence. — Iode et brome, et combinaisons de ces métalloïdes avec les métaux alcalins, retirés des eaux-mères des marais salants.

Dalla Rosa, près de Parme. — Produits chimiques de l'usine de Salsomaggiore. Sel marin, brome, iode, pétrole.

Societa anonima per la fabbricazione della soda, à Livourne. — Première fabrique de sel de soude en Italie; est encore en voie d'établissement.

Lanza frères, à Turin. — Grande manufacture d'acide stéarique, de bougies, de savons à l'oléine, qui fabrique, dans ses propres chambres de plomb, l'acide sulfurique nécessaire à ses opérations et prépare, en outre, du sulfate de fer.

(1) Voir *Moniteur scientifique*, livraisons de mars, d'avril et de mai 1874.

Massi, à Spoleto, Diaz, à Scafati, Avalloni, à Vietri, avaient exposé du carbonate de potasse; Meca, à Fabriano, et Diceva, à Milan, du salpêtre brut et raffiné.

Comboni frères, près de Brescia. — Carbonate de magnésie et magnésie calcinée préparée avec des dolomites.

La dolomite est calcinée dans des fours à chaux, puis éteinte avec de l'eau; le liquide laiteux contenant les hydrates de chaux et de magnésie est traité par de l'acide carbonique provenant des fours à calciner; il se forme du carbonate de chaux insoluble et du bicarbonate de magnésie soluble. On sépare la solution et, par l'ébullition, celle-ci laisse précipiter le carbonate de magnésie qui constitue alors un produit très-beau et recherché.

Coen et Comp., à Pise. — Fabrication de sulfure de carbone pour retirer des résidus d'olives le reste de l'huile. 30 ouvriers.

Production, 4,000 quintaux de sulfure de carbone, à l'aide duquel on extrait 12,000 quintaux d'huile d'olives, dont une partie sert à la fabrication de 4,000 quintaux de savon. Les résidus de l'extraction (14,000 quintaux) servent comme combustibles et fournissent 700 quintaux de cendres.

Sarlin et Gazzagna. — Fabrication de sulfure de carbone, analogue à la précédente, mais plus considérable. 175 ouvriers.

Production, 4,000 quintaux de sulfure de carbone. L'établissement a sa poterie pour la production de vases à l'épreuve du feu. A la fabrication du sulfure de carbone servent deux fours avec quatre grandes cornues chacun, quatre appareils réfrigérants pour la condensation, un alambic avec deux serpentins pour condenser et deux récipients pour recueillir le soufre impur, une pompe aspirante et foulante, etc.; enfin, une chaudière à vapeur de 5 chevaux.

La même maison possède une fabrique d'huile et de savon, dans laquelle plus de 10,000 quintaux de savon sont fabriqués à l'aide de cinq chaudières à vapeur (de 155 chevaux-vapeur) et d'une machine à vapeur de 20 chevaux.

L'acide borique est préparé d'après les procédés connus dans neuf fabriques (Larderello, Castelnuovo, Sasso, Monte-Rotondo, San-Federigo, San-Edoardo, Lago, Lustignano, Serrazzano) appartenant toutes au comte de Larderel. 1,000 ouvriers.

Production, 40,000 quintaux d'acide borique. Les bassins à évaporation, au nombre de plus de cent, sont en plomb, d'une longueur de 300 pieds, et divisés en plusieurs compartiments par des parois. L'acide borique étendu provenant des lagoni s'écoule lentement dans le bassin par un bout, le traverse en zig-zag en suivant les parois et sort, après vingt-quatre heures, à l'autre bout pour passer dans les cristallisoirs. De cette façon, on évapore, par jour, 2,000 quintaux de solution sans combustible, seulement à l'aide de la chaleur des vapeurs d'eau qui s'échappent du sol et qui contiennent très-peu d'acide borique.

Douze maisons italiennes avaient exposé de la crème de tartre brute et raffinée; trois d'entre elles fabriquent aussi de l'acide tartrique : Reimondi, à Acqui, Benasio, à Carpi, et Miralta frères, à Savona; ce dernier établissement, le plus considérable, occupe 30 ouvriers et produit pour 300,000 francs de marchandise.

Le soufre, le produit naturel le plus important de l'Italie, était, comme de raison, représenté par des minerais très-nombreux provenant de la Romagne et de la Sicile, et par des échantillons à des états de pureté plus ou moins grande.

Dans l'extraction du soufre, on a réalisé, dans les dernières années, plusieurs perfectionnements, et une partie de soufre brut est raffiné dans le pays même, comme le montrait l'exposition de la Société bolognèse.

Bagnoli, à Naples, a aussi essayé, il y a quelques années, d'extraire le soufre de ses minerais pulvérulents par le sulfure de carbone. Si ce procédé parvenait à acquérir de l'importance, on devrait certainement aussi porter son attention sur les huiles lourdes de goudron dont le pouvoir dissolvant augmente, d'après les recherches d'Eugène Pelouze, avec leur densité. Cependant, il ne faudrait pas employer des huiles d'un poids spécifique trop considérable, parce que la purification du soufre présenterait alors des difficultés trop grandes. Les expériences faites à Paris ont démontré que les huiles d'une densité de 0.995 (point d'ébullition, de 180 à 210° centigrades) s'adaptaient le mieux à cet usage.

On a fait également en Italie, en 1868, des essais pour extraire le soufre dissous par les huiles de pétrole naturelles, à l'aide de la vapeur surchauffée dans un appareil construit par Gritti. Ce principe est appliqué, depuis de longues années, par M. Schaffner pour purifier le soufre retiré des résidus de soude, et a été aussi employé par E. et P. Thomas pour l'extraction du soufre.

L'appareil de Gritti éviterait les inconvénients des calcaroni encore tant employés, et donnerait, soit sous le rapport du rendement et de la qualité du soufre, soit sous le rapport de l'économie en temps et en argent, des résultats très-satisfaisants.

Le raffinage du soufre, quoiqu'il ait été commencé en Italie, s'effectue encore principalement en Belgique et en France.

6° Belgique.

La grande industrie chimique en Belgique n'est représentée que par un petit nombre de maisons; mais la plupart ont de l'importance, et on peut dire qu'en général les méthodes sont à la hauteur de l'état actuel de la science et de l'industrie et laissent peu à désirer.

Dans l'industrie de la soude, on n'emploie pour la fabrication du sulfate que des fours à moufle, permettant sans difficulté la condensation complète de l'acide chlorhydrique; tous les fours, d'une construction différente, sont interdits par la loi. La richesse de la Belgique en charbon a naturellement beaucoup contribué au développement de son industrie chimique.

Koch et Reis, à Dam (Anvers). — Raffinerie de soufre, 100 à 120,000 quintaux. 16 fours. 80 ouvriers.

Cette industrie, fondée en 1854, par F. de Wyndt avec la coopération de L. Reis, a pris un grand développement; en 1867, 50,800 quintaux étaient mis en œuvre; en 1871, déjà 168,100. La matière première provenait, pour la plus grande partie, de la Sicile et l'exportation avait lieu en France, en Allemagne, dans les Pays-Bas, en Angleterre et en Amérique.

L'appareil le plus employé à présent est celui de Dujardin, qui consiste en une cornue, de la forme d'une lentille, qui est chargée de 600 à 700 kilogrammes de soufre préalablement fondu dans un réchauffeur. La distillation d'une charge dure quatre heures et après chaque opération les cornues sont nettoyées.

Les chambres à condensation ont un volume de 500 à 600 mètres cubes; si l'on veut obtenir du soufre en bâtons, on fait six opérations par jour; si l'on veut de la fleur de soufre, on n'en fait qu'une seule.

Pour couler le soufre en bâtons, on se sert d'un appareil construit par L. Reis, dans lequel les formes sont adaptées, à la périphérie d'une roue tournante, et peuvent ainsi passer vite et facilement sous le jet du soufre fondu qui s'écoule des chambres, ce qui réalise une économie considérable de temps et de main-d'œuvre.

Fabrique de produits chimiques d'Auvelais. — 6 chambres en plomb en activité et 4 en construction. 160 ouvriers.

Valeur de la production, 1 $^1/_2$ à 2 millions de francs.

Acides sulfurique et chlorhydrique, sulfate de soude, etc.

Ernest Solvay et Comp., à Couillet, près de Charleroi. — C'est actuellement la fabrique de soude la plus importante travaillant d'après le procédé à l'ammoniaque. Fondée en 1865. 100 à 110 ouvriers.

Production, 80,000 quintaux de sel de soude par an.

Une succursale s'établit en ce moment dans les environs de Nancy. On avait exposé du sel de soude calciné très-beau, du bicarbonate de soude, du chlorure de calcium, etc.

Nous croyons devoir reproduire ici les observations sur le procédé à l'ammoniaque que M. le docteur Baur, professeur à l'École polytechnique de Vienne, a insérées dans son rapport officiel, si intéressant et instructif, sur les industries chimiques à l'Exposition de Vienne.

« La théorie du procédé à l'ammoniaque est encore très-peu étudiée. MM. Schlœsing et Rolland admettent que le bicarbonate de soude prend naissance par décomposition du sel marin avec le bicarbonate d'ammoniaque. Mais ils font en même temps observer, et l'expé-

rience a confirmé leur observation, que les deux tiers seulement du sel marin éprouvent la double décomposition.

Ils expriment, d'ailleurs, l'opinion que pour le fabricant cette perte du tiers, qu'elle consiste en bicarbonate sodique ou en sel marin restés en solution, n'a pas une trop grande importance.

D'après notre opinion, la cause de cette perte mérite une étude plus approfondie ; car, s'il est vrai que des solutions concentrées de bicarbonate ammonique et de sel marin donnent naissance, par leur mélange, à une cristallisation de bicarbonate de soude, avec formation de sel ammoniac restant en solution, il ne serait pas impossible que dans certaines conditions ce sel ammoniac puisse de nouveau réagir sur le bicarbonate de soude pour reconstituer du sel marin et du bicarbonate ammonique. Ce serait une réaction analogue à celle si bien connue de la préparation de soude caustique au moyen de carbonate de soude et d'hydrate de chaux vive, où le sens de la réaction dépend de la concentration des liqueurs employées.

Il y a quelques années, E. Divers (1) a étudié les réactions des sels ammoniques et a montré qu'en distillant un mélange de sel ammoniac et de carbonate de soude anhydres, il se dégage d'abord un peu d'ammoniaque, puisqu'une partie du carbonate sodique non encore décomposé absorbe de l'acide carbonique (avec formation de bicarbonate sodique), mais que plus tard il ne distille que de l'eau et du carbamate ammonique anhydre.

$$CO\begin{cases} NH^2 \\ ONH^4 \end{cases} = CO^2(NH^3)^2$$

Je me suis assuré, par des essais de laboratoire, que des solutions aqueuses de sel ammoniac et de carbonate de soude se décomposent même à une température assez basse en carbonate ammonique et en sel marin, et que cette décomposition s'opère très-rapidement et complétement à chaud.

La présence de beaucoup de sel ammoniac dans les solutions, vers la fin du procédé, peut donc être très-gênante et il est possible qu'elle empêche la formation ultérieure du bicarbonate sodique.

Nous pouvons, dans tous les cas, en tirer la conséquence que toutes les causes qui provoquent la décomposition du bicarbonate sodique déjà formé et déposé dans les liqueurs, comme par exemple une élévation de température, doivent être soigneusement évitées et qu'au contraire l'enlèvement rapide du bicarbonate sodique et l'application d'une certaine pression, sans augmentation de température, en vertu de laquelle la liqueur peut se charger d'une plus grande quantité d'acide carbonique, peut augmenter le rendement et favoriser la marche du procédé.

Comme l'on ne peut obtenir qu'une quantité de carbonate de soude correspondant au bicarbonate sodique précipité et séparé, et que tout ce qui en reste en solution se trouve perdu, par suite de la régénération ultérieure de sel marin, par double décomposition du bicarbonate sodique avec le sel ammoniac dans les liqueurs, en les chauffant, il est peu probable que le procédé à l'ammoniaque soit applicable à la conversion en carbonate potassique, du chlorure potassique (ou éventuellement de la carnallite), puisque le bicarbonate potassique est beaucoup plus soluble que le bicarbonate sodique.

En effet, des essais tentés dans cette direction, avec le concours de M. Babel, n'ont fourni que des résultats très-peu satisfaisants.

A la vérité, la formation du bicarbonate potassique par solutions concentrées de chlorure de potassium, ammoniaque et acide carbonique s'opère facilement, à condition d'opérer sous pression d'une demi-atmosphère environ; mais cependant la proportion du bicarbonate potassique obtenue ne correspondait qu'à 22 pour 100 de la quantité de chlorure de potassium prise en opération.

Le procédé à l'ammoniaque rappelle la proposition de Weldon (2), de préparer du bicarbonate sodique par solution de sel marin, magnésie et acide carbonique. Il se forme du bicar-

(1) *Chemisches Centralblatt*, 1870, p. 748.

(2) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CLXXXI, p. 41.

bonate de magnésie, qui ne peut exister qu'en solution et qui décompose le sel marin avec production de bicarbonate sodique peu soluble et de chlorure de magnésium extrêmement soluble. Weldon voulait ensuite évaporer la solution de ce dernier et le décomposer, par calcination, en magnésie caustique et en acide chlorhydrique; il prétendait même que la valeur de l'acide hydrochlorique obtenu suffisait pour payer tous les frais du procédé (?).

M. Hugo Müller avait, du reste, déjà montré (1) que l'acide carbonique seul pouvait déjà décomposer, jusqu'à un certain point, le sel marin en solution aqueuse. »

De Hemptinne, à Molenbeck-Saint-Jean, près de Bruxelles. — Projet d'un appareil en plomb pour la concentration de l'acide sulfurique, à notre avis peu avantageux pour une grande fabrique.

David et Raynaud, à Moustier. — Sel de soude pur, bicarbonate et sulfite de soude, sulfure de sodium, tous bien cristallisés.

Cappellemans, Ward et Comp., à Neder-Over-Heembeek, près de Bruxelles. — Acides, sulfate de soude, sel d'étain.

Société anonyme des manufactures de glaces. — Fabrique de produits chimiques à Sainte-Marie-d'Oignies pour préparer les substances nécessaires à la fabrication du verre et des glaces.

Acide sulfurique, sulfate de soude, acide chlorhydrique, etc. 70 ouvriers.

Valeur de la production, 1 million de francs.

Compagnie de Floreffe. — Semblable à la précédente. Produits chimiques, phosphate tribasique de chaux obtenu par précipitation.

Leirens, à Ladeberg-lès Gand. — Phosphorites, superphosphates, engrais artificiels.

Société de produits chimiques de Moustier, en Sambre. — Produits chimiques, soude caustique. 204 ouvriers.

Valeur de la production, 1,200,000 francs.

Al. Werotte, à Liége, et Wérotte et Passenbronder, près de Verviers. — Sels de potasse extraits des suints de laine. Projet d'un appareil pour concentrer rapidement et avec économie les eaux de savon et de lavage de la laine.

L. de Laminne, à Ampsin, près de Liége. — Exploitation d'alun. 134 ouvriers.

Production annuelle, 30,000 quintaux d'alun et 22,000 quintaux de sulfate d'alumine.

L'acide sulfureux provenant du grillage des blendes de zinc est dirigé dans des galeries de 2,500 à 3,000 mètres de longueur, creusées dans les anciennes mines d'alun. Sous l'influence de l'air et de l'humidité, l'acide sulfureux se convertit en acide sulfurique qui attaque peu à peu les schistes alumineux. Après quelques années, on les épuise par l'eau. L'excès d'acide de la liqueur est saturé en y projetant des morceaux d'argile chauffés au rouge; en même temps, une certaine quantité de l'oxyde de fer, qui avait passé en solution, est précipitée par l'alumine.

Société anonyme du gaz, à Liége et à Verviers. — Sels ammoniacaux retirés des eaux goudronneuses.

7° Pays-Bas.

G.-T. Ketjen et Comp., à Amsterdam. — Produits chimiques. Une chambre de plomb de 6,000 mètres cubes. 39 ouvriers. 2 machines à vapeur.

Production, 80,000 quintaux d'acide sulfurique. Sel de soude, sulfate de soude.

L'acide sulfurique est employé, en Hollande principalement, à la décomposition des graisses dans la fabrication de l'acide stéarique.

Van der Elst et Matthes. — Sels ammoniacaux retirés des eaux ammoniacales des usines à gaz d'Amsterdam. Sulfate d'ammoniaque. Engrais artificiel.

8° Danemark.

Ad. Benzon. — Usine de produits chimiques. Exposition très-riche. Alun, sulfate de magnésie, bromure de potassium, huiles de distillations alcooliques, alcool amylique, extrait de malt.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin*, t. III, 1870, p. 40.

G.-A. Hagemann et V. Jurgensen, à Œresund, près de Copenhague. — Produits de la fabrication de soude à la cryolithe. Procédé perfectionné, donnant un meilleur rendement en aluminate de soude, qui consiste à ajouter du spath fluor au mélange de cryolithe et de craie soumis à la calcination. 40,000 quintaux de cryolithe sont mis en œuvre annuellement. Sels de soude, sulfate d'alumine, alumine hydratée presque exempte de fer, etc.

Fredenz-Mœlle, à Copenhague. — Acide sulfurique fabriqué avec des pyrites, superphosphates, huiles raffinées.

Une riche collection d'échantillons très-beaux de spath d'Irlande méritait aussi d'attirer l'attention.

9° Suède et Norwége.

La grande industrie chimique dans la Scandinavie est encore à l'état naissant. Les produits chimiques sont tirés, pour la plus grande partie, de l'étranger, surtout de l'Angleterre et de l'Allemagne. La fabrication de la potasse avec des cendres, autrefois assez considérable, a heureusement diminué beaucoup; celle du salpêtre, avec des cendres, de l'urine, et d'autres matières animales, qui est un monopole de l'État, diminue aussi d'année en année; en 1872, elle n'était plus que de 2,000 quintaux.

On sait que les habitants de la campagne ont à fournir au gouvernement, chaque année, en guise de contribution, une certaine quantité de salpêtre préparé de cette façon.

La fabrication des engrais artificiels (poudre d'os, poudrette, superphosphates préparés avec des os, des coprolithes, des phosphorites, et dans ces derniers temps aussi avec de l'apatite norwégienne) a pris une extension assez considérable en Suède et en Norwége, et a contribué pour beaucoup au développement de la fabrication de l'acide sulfurique et de ses dérivés.

Gullberg, à Göteborg. — 28 ouvriers. Met en œuvre 36,000 quintaux de pyrites.

Production, 44,000 quintaux d'acide sulfurique à 60 degrés, sulfate d'ammoniaque, superphosphates, sulfate de soude, encre à écrire et à copier.

Bengtsson, à Œstra-Trop (Trelleborg). — Fabrique d'acide sulfurique et de soude, fondée en 1870. 20 à 30 ouvriers. Met en travail 1,980 quintaux de soufre, 1,269 de sel.

Production, 9,108 quintaux d'acide sulfurique qui servent presque exclusivement à la fabrication de 18,216 quintaux de phosphate de chaux, 1,080 de soude calcinée et 1,440 d'acide chlorhydrique.

A Liljeholmens, près de Stockholm, on est en train de fonder une fabrique de soude plus grande qui, outre ses sels de soude et l'acide chlorhydrique, doit préparer du chlorure de chaux et du chlorate de potasse. On y emploiera, en dehors du sel marin, le sulfate acide de soude provenant des fabriques de nitroglycérine, de dynamite et d'acide nitrique.

Friestedt, à Stockholm. — Produits des os et du bois pour l'industrie chimique.

Société des mines de Stora-Kopparberg. — Comme annexe de l'exploitation des mines de cuivre pour utiliser les résidus.

Production de soufre, 7,600 quintaux; d'ocre, 19,194 quintaux; de sulfate de fer et de cuivre.

10° Russie.

L'exposition de la Russie a montré que l'industrie chimique, dans ce pays, a fait des progrès très-remarquables. Même les procédés nouveaux se sont introduits de bonne heure, et nous pouvons citer, comme preuve, qu'une fabrique dans les environs de Kama travaille déjà depuis plusieurs années d'après le procédé à l'ammoniaque (1).

S. Rasteriajeff, à Saint-Pétersbourg. — Établissement fondé en 1848. 120 ouvriers.

Production, 80,000 pud d'une valeur de 360,000 roubles.

Acides sulfurique, chlorhydrique et nitrique, ammoniaque, nitrates de plomb et de cuivre, sulfates de fer et de cuivre, sels d'étain, salpêtre, soude cristallisée et calcinée, sulfate de soude, soufre raffiné, minium.

Lepeschkin, à Moscou et à Ivanovo-Voznessensk. — Fondé en 1824. 380 ouvriers.

Production, 1,200,000 roubles.

(1) Voir *Moniteur scientifique*, année 1869, vol. XI, p. 1102.

La fabrication principale était la garancine. On avait exposé les différents acides minéraux, de l'acide acétique, de l'ammoniaque, de l'alun, de l'acétate de plomb, du chromate de potasse; les sulfates de fer, de cuivre et de zinc; de l'alun, du chrome, du sublimé corrosif, du carmin, des savons, etc.

Schlippe, à Plessenskoïe, près de Moscou. — Fondé en 1825. 150 à 200 ouvriers.

Valeur de la production, 200,000 roubles.

Produits chimiques. Acides oxalique, acétique, *saccharique* et borique; acétate de plomb, sels d'étain, sulfates de fer, de zinc et de cuivre, mordants, etc.

Sanin, à Levaschowka (gouvernement de Kaluga). — Fondé en 1848. 200 ouvriers.

Production, 260,000 roubles.

Produits de la distillation du bois, acétates de cuivre et de plomb et d'autres minéraux, etc.

Uschkoff, à Elabong (Viatka). — Fondé en 1850. 600 ouvriers.

Production, 800,000 roubles.

Acide sulfurique préparé avec des pyrites. Sulfate de cuivre préparé avec des pyrites de cuivre grillées dans deux fours. Chromate de potasse retiré des riches minéraux de la Sibérie. Alun.

Prang, près de Barnaul (Tomsk). — Fondé en 1864. Fabrique de soude qui exploite le sulfate de soude naturel de quelques lacs de la Russie asiatique.

Production annuelle, 18,000 pud (6,000 quintaux), dont 4,000 pud de soude caustique.

Koroleff, à Vologda. — Prussiate de potasse.

Hirschmann, Kiewsky et Scholtze, à Varsovie. — Première fabrique de soude à la cryolithe en Pologne et en Russie. Produits chimiques, sels ammoniacaux des eaux de gaz, engrais artificiels, émail blanc pour les poteries des poêles.

11° Espagne et Portugal.

L'industrie chimique de ces deux pays n'était représentée que par du tartre brut et raffiné.

Bart. Pons, à Sans, près de Barcelone. — 48 ouvriers.

Production, 3,600 quintaux de tartre par année.

Jaime Calbeto y Baralt, à Barcelone. — Production, 1,000 quintaux de tartre.

Oliveira Souza, à Marinhagrande-Lairia (Portugal). — Production, 160 quintaux de tartre par année.

12° Orient.

L'Orient était surtout représenté par des produits naturels, et, pour ce qui concerne l'industrie chimique, par les matières premières, minerais, fossiles, combustibles, etc. Par exemple :

La Grèce, par du soufre brut et raffiné.

L'Égypte par l'exposition collective du vice-roi, preparée par M. Gastinel Bey, professeur à l'Université du Caire, et contenant des minerais de soufre, de la soude naturelle, une série de préparations chimiques, etc.

Le carbonate de soude naturel dit *natron* est produit par l'évaporation de l'eau des lacs natronés, situés dans la vallée dite de *Natron*, à quelque distance du village de Terraneh.

En été, les bords de ces lacs sont couverts d'une croûte saline de 40 à 50 millimètres d'épaisseur qu'on recueille et qui contient, outre 31 pour 100 de sesquicarbonate de soude, du sulfate et du chlorure de sodium, du sable et de l'humidité.

Alexandrie exporte tous les ans 50,000 quintaux de natron (à 6 fr. 90 c. le quintal).

Dans l'Égypte supérieure et centrale se trouvent des exploitations de salpêtre. Le salpêtre brut est raffiné au Caire (12,000 quintaux à 95 pour 100 par an).

13° Amérique du Nord.

Bien que dans les États-Unis il y ait des fabriques très-importantes, la grande industrie chimique de ce pays n'était représentée que d'une façon très-incomplète.

Henry Bowen, à Philadelphie. — Avait exposé du prussiate de potasse et de la glycérine pure.

John Matthews, à New-York. — De magnifiques appareils pour la fabrication de l'eau de seltz artificielle sur une grande échelle.

14° Suisse.

Comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, à cause du manque de matières premières appropriées et surtout de combustible, les conditions sont, en Suisse, assez peu favorables pour la grande industrie chimique. Cependant, quelques établissements situés favorablement dans les centres de la consommation ont pu surmonter ces obstacles, en partie grâce aux moyens de transport faciles que leur offraient les nombreux chemins de fer de la Suisse. Cette facilité, il est vrai, a profité aussi aux produits chimiques étrangers; mais, comme de raison, principalement à ceux qui, sous un petit volume ou un faible poids, possèdent une grande valeur, ou dont l'emballage est simple, peu coûteux et exempt de danger. La conséquence en était qu'il s'établissait, dans les centres de l'industrie, des fabriques de produits chimiques simples et bruts, les raffinant et les convertissant en des produits plus élaborés, plus purs ou contenant plus d'eau.

Ainsi à Berne, à Bâle, etc., on prépare avec les sels de soude calcinée étrangers, plus ou moins caustiques, venant d'Angleterre, d'Allemagne ou de France, du carbonate de soude pur et cristallisé (avec 62 pour 100 d'eau), en dissolvant simplement à chaud et laissant cristalliser. Les eaux-mères contenant la soude caustique, telles qu'on les obtient ou bien rendues complétement caustiques avec de la chaux, servent, sur les lieux mêmes, à la fabrication du savon.

Ainsi, on pourrait aussi, en Suisse, employer les tartres bruts suisses et italiens et surtout les lies de vin, après les avoir distillées, à la fabrication du tartre raffiné et de l'acide tartrique, les schistes alumineux à celle de l'alun, les eaux ammoniacales des usines à gaz à celles des sels d'ammoniaque, etc.

Dans des endroits favorablement situés, par exemple aux bords du lac de Zurich, l'exploitation des goudrons de houille pourrait même donner de bons résultats si l'on pouvait transporter sans trop de frais, par barques, le goudron de plusieurs endroits à une usine centrale.

En général, les conditions de vitalité d'une usine de produits chimiques qu'on voudrait établir en Suisse seraient, selon nous, les suivantes : conversion de matières premières ou de produits primaires pas trop chers et faciles à obtenir, par des procédés assez compliqués et difficiles, et demandant plutôt de la main-d'œuvre et du travail de machines que du combustible et des produits chimiques, dans des produits d'une grande valeur et capables d'être exportés.

Ou bien, utilisation des résidus des grandes industries de la Suisse, quand on peut se les procurer dans les quantités nécessaires.

Naturellement, le combustible et les produits chimiques principaux (acides et alcalis) ne doivent pas revenir par trop cher. D'ailleurs, il serait peut-être possible de subvenir à ces besoins par les produits du pays même, en donnant plus d'attention aux nombreux gisements d'anthracite, de lignite, de schistes carbonifères, et en en dirigeant l'exploitation avec plus de soin; enfin, en exploitant sur une grande échelle les pyrites du Valais et de quelques autres cantons.

La pyrotechnique moderne a, d'ailleurs, démontré qu'à l'aide d'appareils appropriés, générateurs de gaz, régénérateurs. etc., on peut obtenir de grands effets de chaleur avec des combustibles d'assez mauvaise qualité, et on ne peut contester qu'en général l'exploitation rationnelle et l'utilisation de nos combustibles ne laisse encore beaucoup à désirer.

La fabrique de produits chimiques la plus importante de la Suisse est celle de Schnorff frères à Utikon, près du lac de Zurich.

Elle fut fondée en 1818, où elle occupait 2 ouvriers pour faire du sulfate de cuivre avec du cuivre et du soufre, et peu à peu elle s'agrandissait par l'introduction de la fabrication d'autres produits.

En 1824, on établit une petite chambre de plomb et commença la fabrication du sulfate et du carbonate de soude.

En 1850, après l'inauguration du chemin de fer entre Zurich et Bâle, l'établissement reçut un développement plus considérable.

En 1870, le soufre de Sicile fut remplacé par la poussière de pyrite de Lyon, qui est grillée d'une façon si complète dans des fours à étages que les résidus contiennent, en général, moins de 1 pour 100 de soufre.

Trois grandes chambres de plomb d'un volume de 6,000 mètres cubes, très-bien montées et pourvues de tours de Gay-Lussac, produisent de l'acide sulfurique avec 150 quintaux de pyrites par jour, dont un tiers est porté dans un alambic en platine à la concentration de 66 degrés et livré au commerce, tandis que les deux autres tiers sont employés à la fabrication du sulfate de soude.

Le four à sulfate de Schnorff, bien qu'il ne soit pas convenable à une fabrication sur une très-vaste échelle, mérite pourtant une mention très-honorable parce qu'il est construit d'une façon très-rationnelle et bien approprié aux circonstances.

Le combustible (lignites de Kœpfnach) y est utilisé de la manière la plus complète possible; la flamme traverse d'abord le four à soude brute, en le portant à la température convenable à la fabrication, et entre ensuite seulement dans le four à sulfate construit à côté et qui consiste en une cuvette de plomb et une moufle.

La décomposition du sel marin est très-complète et on obtient un sulfate de soude neutre contenant très-peu de fer et de chlorure de sodium, et très-estimé par les verreries suisses qui en consomment environ 6 à 7,000 quintaux par an.

Les vapeurs d'acide chlorhydrique sont condensées dans des tours à coke à l'état d'acide du commerce de 21° Beaumé (15,000 quintaux).

Une partie du sulfate de soude est recristallisée et livrée au commerce; la majeure partie est employée à la fabrication du carbonate de soude. Les solutions de soude brute sont carbonatées avant l'évaporation à sec par les gaz d'un four à calciner, chauffé avec du coke. Peu de sel de soude seulement est vendu à l'état calciné. La plus grande partie est convertie en cristaux de soude (30,000 quintaux) qui se distinguent par leur pureté et sont consommés exclusivement dans la Suisse orientale. Avec une partie de l'acide chlorhydrique, on fabrique 5,000 quintaux de chlorure de chaux.

En dehors de ces produits de la grande industrie chimique, on fabrique encore de l'acide nitrique (5,000 quintaux), du sel d'étain (1,000 quintaux), du sulfate de fer (30,000 quintaux), du mordant de fer (15,000 quintaux), du chlorure de zinc pour imprégner les traverses de bois tendre pour les chemins de fer; enfin, des acides purs pour laboratoires et pharmacies.

Le sulfate de fer se fabrique avec l'acide des chambres de plomb et des déchets de fer. Il serait plus rationnel d'employer des déchets de fer-blanc pour obtenir, comme produit secondaire, l'étain ou les résidus de pyrite, qui fourniraient d'abord du sulfate acide de sesquioxyde de fer qu'on réduirait après par du fer à l'état de protoxyde.

Depuis que ces lignes ont été rédigées, M. Schnorff a établi dans sa fabrique le traitement des résidus de fer-blanc, de manière à en retirer, d'un côté, du perchlorure d'étain anhydre servant à la préparation des mordants et, de l'autre, du fer exempt d'étain utilisé pour la fabrication du vitriol vert (sulfate de fer cristallisé).

Le mordant de fer est le produit de l'oxydation du sulfate (avec ou sans addition d'acide sulfurique) par l'acide nitrique; les vapeurs nitreuses qui se développent pendant cette opération sont conduites dans les chambres de plomb. Le produit de M Schnorff, qui sert surtout à la teinture en noir de la soie et de la laine, est très-estimé parce que son emploi permet aux teinturiers d'augmenter facilement le poids de la soie de 100 et plus pour 100. De grandes quantités sont consommées à Zurich et à Bâle, et on l'exporte même jusqu'à Crefeld et à Chemnitz.

L'usine de M. Schnorff a eu à surmonter de grandes difficultés locales. Elle a dû enlever au lac une partie du terrain sur lequel elle est bâtie. Maintenant, elle occupe 100 ouvriers, elle possède 1 machine à vapeur de 14 chevaux, 1 pompe à vapeur, 4 chaudières, 6 fours à réverbère, 3 fours à pyrite, 6 bassins pour concentrer l'acide sulfurique, 1 alambic en platine et 20 fours divers.

Production totale, 120,000 quintaux, d'une valeur de 1,200,000 francs.

Il ne lui manque qu'une tour de Glover (1) et la régénération du soufre, des résidus de soude à l'aide de ceux de chlore pour être tout à fait à la hauteur de l'époque.

Jenny et Suter. — Fabrique de produits chimiques à Waedenschweil (canton de Zurich). Fondée en 1863. Un système de chambre de plomb mis en activité en 1870. 120 ouvriers, 1 machine à vapeur de 10 chevaux, 2 chaudières, différents fours et appareils pour la fabrication de l'acide sulfurique à 50 et à 66 degrés.

Sulfate et mordant de fer, sulfate de soude, carbonate de soude cristallisée (préparé avec de la soude calcinée qu'ils achètent).

Une spécialité est un cirage pour bottes très-estimé.

Valeur de la production, 200,000 francs,

La même maison avait exposé, dans le groupe IV, un très-beau miel et de la cire; l'exposition de leurs produits ne manquait pas d'une certaine élégance.

Un agrandissement de la fabrique est projeté pour faire encore de l'acide nitrique, des sels d'étain, du nitrate de plomb et de la graisse pour les voitures.

(1) Une tour de Glover vient d'être établie dans l'usine, avec le concours de M. le docteur Schlésinger, chimiste de la fabrique, et fonctionne d'une manière très-satisfaisante.

Gabriel Schiesser, au Hard, près de Zurich. — Impression sur coton.

Cet établissement, dont la production principale (impression sur coton teint en rouge d'Andrinople, teinture de coton en couleurs d'aniline avec ou sans impression) n'appartient pas au groupe III, fut fondé en 1839. Il occupe 80 ouvriers et s'est fait remarquer d'une façon très-favorable par des perfectionnements et des inventions dans les machines et dans les couleurs.

Les nouvelles couleurs, rouge de chrome, rouge de potasse, bleu alcalin, bleu artificiel, ainsi que la régénération peu coûteuse des acides tartrique et citrique des résidus des cuves à chlorure de chaux, sont dues au docteur Armand Müller, chimiste de l'établissement, qui s'est fait un nom très-estimé par une série de publications dans les journaux industriels. L'invention citée en dernier lieu, qui appartient à la catégorie si profitable de l'utilisation des résidus, est la seule dont nous ayons à parler ici.

On sait que, pour ronger les étoffes imprimées teintes en rouge d'Andrinople, on est obligé d'y imprimer une quantité considérable d'acide tartrique qui se précipite ensuite dans la cuve à chlorure de chaux à l'état de tartrate de chaux insoluble, et se perdait jusqu'à présent complétement.

Par un procédé très-simple, cet acide, ainsi qu'un peu d'acide citrique, est régénéré maintenant.

Nous supposons qu'on recueille le précipité des cuves, qu'on le lave (pour éloigner le chlorure de calcium et les autres substances solubles), qu'on laisse égoutter ou qu'on essore dans une machine centrifuge, et qu'enfin on décompose à chaud par l'acide sulfurique. Il se forme du sulfate de chaux peu soluble qui est exprimé ou égoutté dans l'essoreuse, tandis que les acides passent dans la solution au sein de laquelle ils cristallisent lorsqu'elle est portée à la concentration suffisante.

L'acide tartrique exposé par cette maison était complétement incolore, bien cristallisé et d'une pureté parfaite.

Il nous semble que cette régénération de l'acide tartrique se laisserait réunir avec avantage avec l'extraction du même acide des dépôts ou lies de vin.

Les dépôts, après avoir été exprimés, contiennent des quantités considérables de tartrate de chaux et de potasse, naturellement très-impurs. Le meilleur procédé est de les traiter par l'acide chlorhydrique étendu à chaud, qui fait passer en solution les tartrates de chaux et de potasse. En neutralisant la liqueur filtrée par du lait de chaux, tout l'acide tartrique se précipite à l'état de sel de chaux.

Les dépôts des cuves à chlorure de chaux contiennent un excès assez considérable de chaux, qui est absolument nécessaire pour restreindre l'influence du chlore aux places imprimées en acides. Il serait donc très-avantageux de neutraliser la solution acide chlorhydrique des dépôts de vin par ces résidus, ce qui réaliserait d'un côté une économie en acide sulfurique, de l'autre en lait de chaux, et augmenterait considérablement le rendement en acide tartrique, tandis que le chlore encore contenu dans les résidus servirait à détruire la matière colorante du tartre des lies de vin.

Arregger-Siegwart, à Schœpfheim. — Fabrique de sucre de lait. Fondée en 1857.

Valeur de la production, 45,000 francs.

Environ 500 quintaux sont exportés en Autriche, Allemagne, Italie, Angleterre et Amérique.

Le sucre de lait était exposé sous forme de grappes, de gâteaux ronds et de poudre.

Qu'il nous soit encore permis de citer un autre exposant.

M. Édouard Siegwart, chimiste à Schweizerhalle, près de Bâle (bien connu par ses publications intéressantes sur la fabrication du verre), qui avait envoyé trois belles photographies fondues dans le verre, faites d'après un procédé inventé par lui et pas encore publié.

Ces objets se trouvaient dans le pavillon des Expositions additionnelles. Comme ils pouvaient être attribués, à la fois, à la section des beaux-arts et à celle de la photographie, et d'un autre côté à celle de la verrerie aussi bien qu'à celle de la chimie (puisqu'ils avaient été faits à l'aide de réactifs chimiques), ils ne furent jugés, en définitive, par aucune section du jury officiel, mais reçurent en retour une appréciation très-favorable de la part d'un public nombreux qui les examinait avec intérêt.

D'après les indications de l'inventeur, le procédé serait, avec un peu d'expérience, d'une exécution facile et sûre; les matériaux sont à bon marché, et une ouvrière peut facilement, en un jour, préparer vingt tableaux jusqu'au point où il ne reste plus qu'à les introduire dans les fours. Il est à espérer que ce procédé recevra de nombreuses applications, surtout pour vitrer les fenêtres des plains-pieds, pour l'ornementation, etc. L'un des tableaux était

une copie fidèle du tableau de la *Chute de Jésus* avec la croix, d'Albert Durer. La couleur noire employée consistait en un mélange de 1 partie d'oxyde de cuivre et de 2 parties d'oxyde de fer, calcinés ensemble.

Le second tableau, un paysage d'après une gravure de Rubens, était fait avec 1 partie d'oxyde de fer, 1 d'oxyde de cuivre et 2 d'oxyde de cobalt.

Le troisième, un groupe académique, était développé avec de l'oxyde de cobalt calciné.

Le fondant n'est appliqué qu'après le développement de l'image.

(*La suite prochainement*).

LABORATOIRE TECHNIQUE DU POLYTECHNICUM DE ZURICH.

Essai sur l'effet de différents réactifs sur quelques matières colorantes artificielles fixées sur laine, soie et coton.

Par M. N. Bibanow, de Susdal (en Russie).

En travaillant au Laboratoire technique de l'École polytechnique de Zurich, M. le professeur E. Kopp me chargea d'examiner l'effet des réactifs les plus importants sur quelques matières colorantes organiques employées dans l'industrie des couleurs, afin de pouvoir les caractériser plus facilement sur les fibres textiles. Dans ce but, j'ai fait les quelques essais dont je vais communiquer les résultats.

Les échantillons nécessaires furent préparés par moi-même au laboratoire mentionné plus haut, à l'aide de substances de source authentique (d'une collection qui a été mise à ma disposition par M. le professeur Kopp).

Voici les matières colorantes dont je me suis servi :

Safranine, rouge de Magdala, violet de Hofmann (rosaniline triméthylique), violet de méthyle à l'iodure de méthyle, par Poirier; violet de diméthylaniline, bleu de diphénylamine, bleu de méthyle-diphénylamine, vert à l'iode, vert de diméthylaniline.

Chacune de ces matières colorantes a été fixée par teinture ordinaire.

J'ai teint la soie sans mordant, à l'exception du vert à l'iode, que je mordançais auparavant au tannin; la laine au soufre, pour les verts à l'iode et de diméthylaniline, en la mettant quelque temps dans une solution d'hyposulfite de soude et ajoutant ensuite de l'acide sulfurique. Dans tous les autres cas, je n'ai pas fait usage de mordants pour la laine.

Le coton fut mordancé de deux manières : une partie à l'albumine, l'autre au tannin. Seulement, pour la teinture avec des solutions alcooliques du bleu de diphénylamine et de méthyldiphénylamine, je n'employais pas de mordant.

J'exécutais ordinairement l'opération de teinture en solutions aqueuses, dans quelques cas en solutions alcooliques, ce que je mentionnerai aux tables respectives. Je préparais les solutions aqueuses selon la substance ou bien en la dissolvant directement dans l'eau, ou bien en versant la solution alcoolique dans l'eau.

Les réactifs employés sont : Acide acétique de 8° Baumé, acide chlorhydrique de 21° Baumé, acide azotique de 30° Baumé, acide chromique (dissous dans 20 parties d'eau), soude caustique de 12° Baumé, ammoniaque ordinaire, hydrosulfure de soude (en 10 parties d'eau), chlorure d'étain (en 10 parties d'eau), perchlorure de fer (en 10 parties d'eau), chlorure de chaux (en 10 parties d'eau). Ils seront désignés plus bas, pour l'abréviation, par leurs formules chimiques : $C^2H^4O^2$, HCl, HNO^3, H^2CrO^4, NaOH, NH^3, NaSH, $SnCl^2$, Fe^2Cl^6, $CaCl^2O$.

Pour examiner l'effet de ces réactifs, j'en mouillais goutte à goutte chaque échantillon à l'aide d'une baguette de verre. J'attendais quelque temps pour voir s'il se produisait un changement dans la nuance; ensuite je lavais complétement à l'eau pour constater si le lavage avait produit quelque changement sur les endroits attaqués. Si, dans les tables suivantes, il n'est point indiqué de résultat pour le lavage à l'eau, cela signifie qu'aucun changement ne s'était opéré. — O indique : point d'altération de la nuance par le réactif.

Après ces observations préliminaires, voici les résultats de mes essais :

Safranine.

	COTON		LAINE	SOIE
	A L'ALBUMINE.	AU TANNIN.		
Nuance de l'échantillon	D'UNE BELLE COULEUR CRAMOISIE, PAS TROP INTENSE.	D'UN ROUGE CRAMOISI INTENSE.	ROUGE CRAMOISI INTENSE.	BEAU ROUGE CRAMOISI, PAS TROP INTENSE.
$C^2H^4O^2$	Teinture plus vive; après le lavage, la nuance primitive.	Comme pour le coton à l'albumine.	O	O
HCl	Bleu; de nouveau, rouge par le lavage.	*Idem.*	Comme pour le coton.	Comme pour le coton.
HNO^3	*Idem.*	*Idem.*	*Idem.*	*Idem.*
H^2CrO^4	Brun jaunâtre.	Brun jaunâtre.	Brun jaunâtre.	Rouge jaunâtre.
NaOH	O	O	O	O
NH^3	O	O	O	O
NaSH	Rouge jaunâtre; par le lavage, la nuance primitive.	Brun jaunâtre.	O	O
$SnCl^2$	Jaunâtre; par le lavage, rouge pâle.	O	O	O
Fe^2Cl^6	Brun jaunâtre; de nouveau rouge par le lavage.	Brun noirâtre.	O	O
$CaCl^2O$	Brun, gris, jaune, et enfin décoloré.	Comme pour le coton à l'albumine.	O	Se décolorant peu à peu.

Rouge de Magdala (DE MM. DURAND ET HUGUENIN, A BALE).

Nuance de l'échantillon	BEAU ROUGE ROSE.	ROSÉ, TIRANT FAIBLEMENT SUR LE VIOLET.	ROSÉ, TIRANT FAIBLEMENT SUR LE VIOLET.	BEAU ROUGE ROSE.
$C^2H^4O^2$	O	O	O	Teinte plus vive; par le lavage, la nuance primitive.
HCl	O	O	O	Teinte plus vive.
HNO^3	Gris, gris jaunâtre, jaunâtre; par le lavage, rouge jaunâtre.	Comme pour le coton à l'albumine.	Gris, puis jaunâtre; jaune par le lavage.	O
H^2CrO^4	Jaune; par le lavage, jaune pâle.	Comme pour le coton à l'albumine.	Jaune.	Jaune.
NaOH	O	O	O	O
NH^3	O	O	O	O
NaSH	O	O	O	O
$SnCl^2$	O	O	O	O
Fe^2Cl^6	Brun.	Noir.	O	O
$CaCl^2O$	Se décolorant complétement et très-vite.	Se décolorant complétement et très-vite.	Se décolorant peu à peu parfaitement.	Se décolorant peu à peu.

Les deux échantillons de coton furent teints dans des solutions alcooliques de rouge de Magdala.

Violet de Hofmann (*rosaniline triméthylique*).

	COTON		LAINE	SOIE
	A L'ALBUMINE.	AU TANNIN.		
Nuance de l'échantillon	BLEU VIOLET TRÈS-BEAU.	VIOLET BLEUATRE, BEAU.	VIOLET BLEUATRE.	BLEU VIOLET DAHLIA.
$C^2H^4O^2$	Bleu ; par le lavage, la nuance primitive.	Comme le coton à l'albumine.	Comme pour le coton.	Comme pour le coton.
HCl	Jaune clair ; sur les bords, vert et bleu ; par le lavage, vert, bleu, et enfin violet.	*Idem.*	*Idem.*	*Idem.*
HNO^3	Jaune clair ; par le lavage, vert, bleu, et enfin violet.	*Idem.*	Jaune clair.	*Idem.*
H^2CrO^4	Brun jaunâtre ; plus pâle par le lavage.	*Idem.*	Brun.	Brun.
NaOH	Se décolorant peu à peu jusqu'au gris sale ; par le lavage, violet clair.	Brun, gris clair par le lavage.	Brun ; par le lavage, la nuance primitive.	Violet, devient plus rougeâtre ; par le lavage, la nuance primitive.
NH^3	O	O	O	O
NaSH	Se décolorant peu à peu jusqu'au gris clair.	Se décolorant peu à peu jusqu'au gris clair.	Se décolorant peu à peu.	Se décolorant lentement et imparfaitement ; de nouveau, violet par le lavage.
$SnCl^2$	Bleu, violet clair par le lavage.	Bleu verdâtre, bleu par le lavage.	Bleu.	Bleu ; violet par le lavage.
Fe^2Cl^6	Bleu ; par le lavage, la nuance primitive.	Vert bleuâtre, noir après le lavage.	O	*Idem.*
$CaCl^2O$	Se décolorant peu à peu parfaitement.	Comme le coton à l'albumine.	Se décolorant très-lentement jusqu'au gris clair.	Comme pour la laine.

Violet de méthyle à l'iodure de méthyle (DE POIRIER).

Nuance de l'échantillon	BLEU VIOLET TRÈS-BEAU.	BLEU VIOLET TRÈS-BEAU.	VIOLET BEAU.	BEAU VIOLET BRUN.
$C^2H^4O^2$	O	O	O	O
HCl	Jaune clair ; sur les bords, vert et bleu ; par le lavage, vert bleu, et ensuite violet.	Comme pour le coton à l'albumine.	Comme pour le coton.	Comme pour le coton.
HNO^3	Jaune clair ; par le lavage, vert, bleu, et enfin violet.	*Idem.*	*Idem.*	*Idem.*
H^2CrO^4	Brun jaunâtre, jaune faible après le lavage.	*Idem.*	*Idem.*	Brun.
NaOH	Se décolorant jusqu'au brun clair ; par le lavage, violet clair.	Brun ; par le lavage, violet clair.	Brun ; par le lavage, violet rougeâtre.	Se décolorant peu à peu jusqu'au gris clair ; après le lavage, la nuance primitive.
NH^3	O	O	O	O
NaSH	Se décolorant assez vite jusqu'au gris clair.	Comme pour le coton à l'albumine.	Se décolorant peu à peu.	Se décolorant peu à peu jusqu'au gris clair ; par le lavage, de nouveau violet.

Violet de méthyle à l'iodure de méthyle (DE POIRIER) [*Suite*].

	COTON		LAINE	SOIE
	A L'ALBUMINE.	AU TANNIN.		
Nuance de l'échantillon	BLEU VIOLET TRÈS-BEAU.	BLEU VIOLET TRÈS-BEAU.	VIOLET BEAU.	BLEU VIOLET BEAU.
$SnCl^2$	Bleu ; de nouveau violet après des lavages répétés.	Bleu.	Bleu.	Bleu.
Fe^2Cl^6	Vert ; par le lavage, la nuance primitive.	Noir.	Gris verdâtre ; par le lavage, la nuance primitive.	Bleu ; par le lavage, la nuance primitive.
$CaCl^2O$	Se décolorant vite et parfaitement.	Se décolorant vite et parfaitement.	Se décolorant très-lentement, mais complétement.	Se décolorant peu à peu.

Violet de diméthylaniline (DE POIRIER).

Nuance de l'échantillon	BLEU VIOLET BEAU.	BLEU VIOLET BEAU.	VIOLET, TIRANT UN PEU SUR LE GRIS.	BLEU VIOLET TRÈS-BEAU.
$C^2H^4O^2$	O	O	O	O
HCl	Jaune clair ; sur les bords, vert et bleu ; par le lavage, premièrement vert, bleu, et puis violet.	Comme pour le coton à l'albumine.	Comme pour le coton.	Comme pour le coton.
HNO^3	Jaune clair ; par le lavage, vert, bleu, et enfin violet.	*Idem.*	Jaune clair.	*Idem.*
H^2CrO^4	Brun jaunâtre ; après le lavage, jaune pâle.	*Idem.*	Brun jaunâtre.	Brun.
NaOH	Se décolorant jusqu'au brun clair ; par le lavage, violet clair.	Brun ; violet clair après le lavage.	Brun ; de nouveau, violet par le lavage.	Se décolorant peu à peu au violet grisâtre et clair ; par le lavage, la nuance primitive.
NH^3	O	O	O	O
NaSH	Se décolorant vite jusqu'au gris clair.	Se décolorant vite jusqu'au gris clair.	Se décolorant peu à peu.	Se décolorant peu à peu au gris clair ; par le lavage, la nuance primitive.
$SnCl^2$	Bleu.	Bleu.	Bleu ; après le lavage, la nuance primitive.	Comme pour la laine.
Fe^2Cl^6	Bleu verdâtre ; après le lavage, la nuance primitive.	Bleu verdâtre ; noir par le lavage.	Gris ; après le lavage, la nuance primitive.	Bleu verdâtre ; après le lavage, la nuance primitive.
$CaCl^2O$	Se décolorant peu à peu parfaitement.	Se décolorant assez vite et parfaitement.	Se décolorant lentement, mais complétement.	Comme pour la laine.

Vert à l'iode.

Nuance de l'échantillon	VERT TRÈS-BEAU.	VERT TIRANT FAIBLEMET SUR LE GRIS BLEUATRE.	VERT, UN PEU BLEUATRE.	VERT BEAU ET PUR.
$C^2H^4O^2$	Vert bleuatre.	Vert bleuâtre.	O	Vert bleuâtre ; par le lavage, la nuance précédente.

Vert à l'iode (*Suite*).

	COTON		LAINE	SOIE
	A L'ALBUMINE.	AU TANNIN.		
Nuance de l'échantillon	VERT TRÈS-BEAU.	VERT TIRANT FAIBLEMENT SUR LE GRIS BLEUATRE.	VERT, UN PEU BLEUATRE.	VERT BEAU ET PUR.
HCl	Jaune; de nouveau, vert par le lavage.	Comme le coton à l'albumine.	Comme pour le coton.	Comme pour le coton.
HNO^3	*Idem.*	*Idem.*	Jaune.	Jaune.
H^2CrO^4	Brun jaunâtre; jaune faible par le lavage.	*Idem.*	Comme pour le coton.	Comme pour le coton.
NaOH	Jaune pâle, décoloré après le lavage.	*Idem.*	*Idem.*	*Idem.*
NH^3	Vert bleuâtre.	*Idem.*	S'affaiblissant un peu.	Comme pour la laine.
NaSH	Se décolorant vite.	*Idem.*	Se décolorant.	*Idem.*
$SnCl^2$	Vert jaunâtre.	*Idem.*	O	O
Fe^2Cl^2	Vert jaunâtre; par le lavage, la nuance primitive.	Noir.	O	Noir (par mordant tannin).
$CaCl^2O$	Peu à peu se décolorant parfaitement.	Peu à peu se décolorant parfaitement.	Se décolorant imparfaitement.	Blanchissant peu à peu.

Vert de diméthylaniline.

Nuance de l'échantillon	VERT FAIBLE, UN PEU GRIS.	VERT BEAU.	VERT, UN PEU BLEUATRE.	VERT BEAU.
$C^2H^4O^2$	Vert bleuâtre.	Comme le coton à l'albumine.	O	Vert bleuâtre.
HCl	Jaune; par le lavage, de nouveau vert.	*Idem.*	Comme pour le coton.	Comme pour le coton.
HNO^3	*Idem.*	*Idem.*	Jaune.	*Idem.*
H^2CrO^4	Brun jaunâtre; jaune pâle par le lavage.	*Idem.*	Brun jaunâtre; jaune verdâtre par le lavage.	Comme pour la laine.
NaOH	Couleur chair, ensuite jaune pâle; après le lavage, presque incolore.	*Idem.*	Se décolorant imparfaitement; incolore après le lavage.	Couleur chair, jaunâtre; incolore après le lavage.
NH^3	Se décolorant faiblement.	*Idem.*	Se décolorant complétement; vert par le lavage.	Se décolorant faiblement.
NaSH	Se décolorant vite.	*Idem.*	Se décolorant imparfaitement; incolore après le lavage.	Comme pour la laine.
$SnCl^2$	Vert jaunâtre; par le lavage, la nuance primitive.	Vert jaunâtre.	O	Vert jaunâtre.
Fe^2Cl^6	*Idem.*	Noir.	O	Comme pour le coton à l'albumine.
$CaCl^2O$	Se décolorant vite parfaitement.	Peu à peu se décolorant parfaitement.	Se décolorant très-lentement et imparfaitement.	Blanchissant peu à peu.

Bleu de diphénylamine.

	COTON TEINT EN SOLUTION ALCOOLIQUE.	LAINE	SOIE
Nuance de l'échantillon	BLEU GRISATRE.	BLEU TIRANT SUR LE GRIS.	BLEU TIRANT UN PEU SUR LE GRIS.
$C^2H^4O^2$	O	O	Teinte plus vive.
HCl	O	O	O
HNO^3	Gris au bout de quelque temps.	Vert foncé sale.	Gris jaunâtre.
H^2CrO^4	Jaune verdâtre; gris par le lavage.	Brun; jaune verdâtre après le lavage.	Jaune verdâtre.
NaOH	Se décolorant peu à peu jusqu'au gris; par le lavage, la nuance primitive.	Se décolorant très-lentement jusqu'au gris.	Se décolorant peu à peu au gris; par le lavage, la nuance primitive.
NH^3	O	O	O
NaSH	O	O	O
$SnCl^2$	O	O	O
Fe^2Cl^6	Vert; par le lavage, la nuance précédente.	Comme pour le coton.	Comme pour le coton.
Cl^2CaO	Se décolorant très-lentement.	Blanchit lentement.	Se décolorant lentement.

Bleu de méthyldiphénylamine (préparé à l'acide oxalique).

Nuance de l'échantillon	BLEU TRÈS-BEAU.	BLEU, UN PEU VERDATRE.	BEAU BLEU.
$C^2H^4O^2$	O	O	O
HCl	O	Violet; après le lavage, la nuance primitive.	O
HNO^3	Brun noirâtre; par le lavage, vert foncé.	Brun noirâtre (à la lumière réfléchie) et violet rouge foncé (vu par transmission); par le lavage, bleu sale.	Comme pour la laine; seulement, vert jaunâtre par le lavage.
H^2CrO^4	*Idem.*	*Idem*; par le lavage, bleu sale.	Noir; vert sale par le lavage.
NaOH	Se décolorant jusqu'au gris; après le lavage, la nuance primitive,	Premièrement violet rouge, puis jaune rougeâtre sale, jaunâtre.	Violet rouge; par le lavage, de nouveau bleu.
NH^3	O	Se décolorant au vert pâle; après le lavage, de nouveau bleu.	Comme pour la laine.
NaSH	La nuance s'affaiblit.	Vert, jaune verdâtre, jaune pâle; par le lavage, presque incolore.	Se décolorant.
$SnCl^2$	O	O	O
Fe^2Cl^6	Bleu verdâtre; par le lavage, la nuance primitive.	Vert; par le lavage, la nuance primitive.	Comme pour la laine.
Cl^2CaO	Se décolorant lentement et imparfaitement.	Devient vert après quelque temps; bleu verdâtre par le lavage.	Peu à peu se décolorant jusqu'au gris jaunâtre.

J'ai reçu ces deux matières colorantes déjà fixées sur tissus, et je saisis l'occasion de communiquer aussi leurs réactions.

	PHOSPHINE FIXÉE SUR LAINE	CYANINE FIXÉE SUR SOIE
Nuance de l'échantillon.	ORANGE.	BLEU ÉCLATANT.
$C^2H^4O^2$	O	O
HCl	La nuance devient plus claire.	Se décolorant peu à peu parfaitement.
HNO^3	*Idem.*	Se décolorant peu à peu imparfaitement.
H^2CrO^4	Brun jaunâtre; par le lavage, de nouveau orange.	Se décolorant jusqu'au vert jaunâtre.
NaOH	Se décolorant au jaune pâle.	O
NH^3	Se décolorant au jaune pâle; par le lavage, de nouveau orange.	O
NaSH	Se décolorant jusqu'au jaune faible.	O
$SnCl^2$	O	Décoloré.
Fe^2Cl^6	O	Après le lavage, presque incolore.
$CaCl^2O$	Se décolorant lentement jusqu'au jaune faible.	Se décolorant très-lentement et imparfaitement.

THÉORIE ET PRATIQUE DE LA FABRICATION DU VINAIGRE D'ALCOOL.

Par P. Pfund (1).

On trouverait difficilement une autre industrie à laquelle l'investigation de la science ait aussi peu profité qu'à la fabrication du vinaigre d'alcool par le procédé ordinaire dit *rapide*, qui est généralement suivi dans les fabriques. Cela tient, en partie, à ce que la direction de cette fabrication, si délicate et si difficile, est presque toujours confiée à un homme ne possédant aucunes connaissances théoriques; c'est le plus souvent un simple ouvrier, à l'intelligence bornée, dont toute la science, qui d'ailleurs n'est pas à dédaigner, consiste en des préceptes empiriques qui lui ont été enseignés par son prédécesseur, un ouvrier comme lui et dont l'intelligence n'était pas plus avancée que la sienne. Aucune industrie ne saurait progresser si elle est conduite par des hommes si peu instruits; mais c'est à la fabrication du vinaigre que le manque de notions théoriques chez celui qui la dirige est particulièrement nuisible; ce dernier, s'il est abandonné aux seules ressources de sa routine, se trouve complétement dérouté chaque fois que se présente quelque cas particulier et qu'il faut agir dans des circonstances autres que celles d'ordinaire.

Malheureusement, jusqu'à présent, ce simple praticien, malgré toute son ignorance, était encore plus apte à diriger une fabrique de vinaigre que le chimiste qui, au mépris des enseignements de la pratique, excluait des tonneaux les substances par lesquelles on les avait toujours traités, et voulait obtenir du vinaigre uniquement au moyen de préparations composées d'après ses hypothèses.

L'auteur de cet article a lui-même connaissance d'un fait qui montre et l'impéritie de certains chimistes et les conséquences dangereuses qu'elle peut entraîner. Un propriétaire d'une grande vinaigrerie, dans l'espoir d'améliorer sa fabrication et d'en obtenir de meilleurs résultats, mit à la tête de son établissement un chimiste habile et fort instruit. Celui-ci, installé dans la fabrique, commit l'imprudence de mépriser les procédés du vieil ouvrier qui l'avait précédé, uniquement parce qu'ils ne s'accordaient pas avec ses théories, sans songer que c'étaient peut-être elles qui devaient être abandonnées. Il était partisan ardent de Pasteur et de ses théories sur la formation du vinaigre, et, conformément à ces principes, se mit à tourmenter les tonneaux avec de l'extrait de malt, de la levûre de bière, des phosphates et toute sorte d'autres sels nutritifs; il finit ainsi, en réalité, par obtenir beaucoup de micodermes et aussi beaucoup d'angullules, de vers, de mouches et de fumée, mais point de vinaigre, surtout de vinaigre d'un goût supportable et dont la force fût en rapport, même approximativement, avec celle de l'alcool employé. Toute la fabrication était sur le bord de l'abîme. On rappela l'ouvrier que ce chimiste avait remplacé, mais il était trop tard et le désastre ne put être réparé. Il a fallu tout recommencer comme s'il s'agissait d'établir une fabrication nouvelle, vider les tonneaux, les chauffer à l'eau bouillante, les pourvoir d'un remplissage nouveau, etc.; ce qui n'a pas coûté moins de 2,000 thalers.

Dans la fabrication du vinaigre, la théorie et la pratique n'ont pas encore entre elles ces rapports salutaires qui sont la condition indispensable d'une heureuse application de l'une ainsi que du perfectionnement et de la prospérité de l'autre. Leur attitude presque hostile empêche encore tout progrès de se faire jour. Cette attitude est entretenue, d'un côté, par la ridicule manie des secrets et la crainte de l'innovation de beaucoup de fabricants, qui préfèrent vivre dans une éternelle inquiétude en sachant leurs tonneaux et leur fortune entre les mains d'un obscur empirique plutôt que d'avoir recours à un homme de science pour se rendre compte des phénomènes de leur fabrication. D'un autre côté, une partie de la faute incombe aussi à messieurs les chimistes qui, dans leur fausse manière de voir, déprécient injustement cette industrie et ne la considèrent pas comme assez digne pour qu'ils doivent y employer leurs moyens. Ils seraient bien surpris s'ils pouvaient savoir ce que chaque ton-

(1) Traduit de l'allemand pour le *Moniteur scientifique*, par M. Charles Baumfeld.

neau demande de soins et d'attention pour donner toujours de bons résultats. Ici, comme dans beaucoup de choses, le salut est dans un échange mutuel de services entre les deux parties par lequel elles se compléteraient et se profiteraient l'une à l'autre. Lorsque ce rapprochement se sera effectué, et alors seulement, la fabrication du vinaigre occupera un rang honorable dans l'industrie; elle quittera alors la chambre enfumée de l'ouvrier pour s'installer dans le salon, au grand jour, où l'intelligence du savant le plus éminent trouvera une occupation digne d'elle.

Si l'auteur pouvait par ces lignes contribuer, ne fût-ce que pour une petite partie, à obtenir ce résultat, si, en particulier, d'autres fabricants de vinaigre se laissaient persuader à faire connaître aussi quelques-unes de leurs expériences, le travail qui suit serait plus que récompensé; malheureusement, ce sont là des choses qu'il est permis de souhaiter, mais non d'espérer.

La fermentation acétique.

L'expression de *fermentation acétique*, dont on se sert souvent maintenant, indique déjà suffisamment que, dans l'acidification, on tend à voir non pas un simple fait chimique d'oxydation, mais un phénomène plus compliqué se rattachant à l'existence d'organismes végétaux.

A la vérité, la formation du vinaigre est souvent accompagnée de la présence de cellules végétales qui, isolément, sont difficiles à apercevoir sans l'aide du microscope, mais dont les agglomérations en masses de flocons mucilagineux sont bien connues dans la pratique sous les noms de *mère de vinaigre, champignon de vinaigre,* etc. Mais que le développement de ces végétations soit indispensable pendant l'acétification, c'est ce qui n'a encore nullement été démontré.

Le fabricant de vinaigre sait très-bien, au contraire, que pour lui la fleur de vinaigre n'a pas la signification qu'a le moût ou la lie pour le fabricant d'esprits, qui, d'après l'aspect et le mode de formation de cette lie, peut juger de la réussite de ses opérations et de leur résultat final.

Dans une fabrication bien conduite, il n'y a jamais de micodermes dans le foyer même de l'acétification, c'est-à-dire sur les copeaux ou autres matières contenues dans les tonneaux.

L'auteur est assez heureux de pouvoir ici s'appuyer sur l'autorité de Liebig, qui n'a pu trouver de micodermes sur des copeaux qui avaient servi longtemps dans une vinaigrerie de Munich; mais l'auteur a lui-même fait cette expérience avec la certitude la plus absolue.

La production de la fleur de vinaigre paraît être circonscrite, pour l'ordinaire, aux endroits dont se contentent aussi ces deux fléaux des vinaigreries : les mouches de vinaigre et leurs vers. Ce sont des endroits où du vinaigre se trouve exposé, en couche mince, à l'accès illimité de l'air, et dans cette circonstance la présence du bois et l'influence des rayons solaires directs semblent favoriser extraordinairement le développement du micoderme. C'est pourquoi on le trouve partout où on laisse perdre du vinaigre en le répandant sur le sol, où il y a des tonneaux présentant des fuites, où du vinaigre suinte lentement à travers des tuyaux de conduite en bois, etc. On réalisera ces conditions et on pourra très-facilement produire de grandes quantités de micodermes, en faisant, par exemple, couler lentement et par gouttes du vinaigre mélangé d'un peu d'esprit-de-vin, sur une planche inclinée, d'environ 1 pied carré de surface; au bout de quelques jours, la planche se couvre d'une couche, épaisse souvent de plus de 1 pouce, d'un mucilage compacte et très-blanc qui, délayé dans l'eau, se prête très-bien aux recherches microscopiques ou autres.

Voici une circonstance où ces conditions de la production de micodermes ont été démontrées à l'auteur, contre son gré, de la manière la plus probante. Par une négligence inexcusable, un tonneau dans lequel se préparait du vinaigre avait été laissé ouvert pendant plusieurs jours, ce qui cependant ne le mit pas hors de service. Ce tonneau contenait des copeaux de hêtre en rouleaux, et immédiatement au-dessus un mécanisme en bois qui, dans des intervalles de temps égaux, versait sur les copeaux des filets de vinaigre au moyen d'une roue de forme particulière, construite d'après le principe de la roue hydraulique de Segner, et animée d'un mouvement rapide de rotation autour de son centre. Au-dessus de cet appa-

reil, il n'y avait plus qu'un couvercle fermant hermétiquement le tonneau, mais percé de trous pour la sortie de l'air qui pénètre dans le tonneau par la partie inférieure et s'y dépouille de son oxygène. Ordinairement, il n'y a de trace de micodermes ni sur l'appareil ni sur les copeaux. Cette fois, ce fut le contraire. A chaque orifice d'écoulement de l'appareil, on voyait appendu un petit amas de micodermes. Sur les copeaux superficiels, on pouvait également, surtout à la loupe, apercevoir des dépôts de viscosité qui, détachés et mis dans l'eau, faisaient apparaître, sous le microscope, de nombreux corpuscules de *micoderma aceti*. Mais déjà à une profondeur de quelques pouces le phénomène commençait à diminuer, pour disparaître tout à fait à quelques couches au-dessous de la surface. L'air pouvait-il agir ici uniquement en transportant les spores de champignon? Non, certes; car, dans ce cas, il devrait aussi y avoir des micodermes dans les autres tonneaux où il arrivait également de l'air, et le tonneau laissé ouvert ne devrait différer sous ce rapport que par la quantité de cette végétation qui devrait y être plus abondante.

De ce qui précède, l'auteur croit pouvoir tirer les conclusions suivantes :

I. L'acétification ne dépend point de la présence du champignon de vinaigre; au contraire, celui-ci ne peut se développer que pendant l'oxydation acétique et dans le cas seulement où, en présence de certaines matières organiques, l'alcool se trouve en contact avec un grand excès d'oxygène; mais jamais dans des tonneaux à l'état normal, dans lesquels ne peut agir qu'une quantité d'air très-limitée et exactement suffisante pour l'oxydation de leur alcool.

II. Le développement du champignon de vinaigre paraît commencer après que l'oxydation est achevée et non avant ou pendant cette dernière; l'acétification dans les tonneaux ne peut donc pas recevoir l'impulsion de ce micoderme.

III. Le *micoderma aceti* ne produit pas de vinaigre; il en consomme au contraire, comme toute plante soutire de la substance au sol sur lequel elle croît. L'intérêt du fabricant est donc d'en éviter le développement en entretenant l'établissement dans une propreté absolue et en réglant avec soin l'entrée de l'air dans les tonneaux, et non d'introduire, dans ces derniers, des matières étrangères de nature précisément à coopérer à la production du parasite. (Ce qui ne veut pas dire cependant que, dans quelques cas exceptionnels, que l'auteur ne manquera pas d'étudier, l'addition de ces matières ne puisse quelquefois être utile.)

Enfin, l'auteur rappelle que la transformation de l'alcool en acide acétique, par oxydation, en présence du noir de platine, a lieu notoirement sans intervention aucune de cellules végétales. Ne pourrait-on donc pas admettre pour les copeaux ce qu'on se croit autorisé d'admettre pour le platine, c'est-à-dire qu'ils agissent aussi par leur grande surface?

Le vinaigre d'acidification.

Les tonneaux, avant de recevoir la première addition de liquide acidifiable, doivent, comme on sait, être *acidifiés*, c'est-à-dire que les copeaux qui les remplissent doivent être imbibés de vinaigre tout formé, dont la force doit être au moins égale à celle du vinaigre qu'on veut produire. On verse ce vinaigre jusqu'à ce que celui qui s'écoule au bas du tonneau ait le même degré de concentration; à ce moment, l'équilibre est près de s'établir entre l'adhérence du vinaigre et son poids. Les copeaux en retiennent une certaine portion, et cette portion de vinaigre, restée dans le remplissage, nous l'appellerons *vinaigre d'acidification*. Elle sera d'autant plus grande que le tonneau aura de plus grandes dimensions et que la substance employée comme remplissage sera plus poreuse. Un tonneau moyen (ayant, par exemple, 1 mètre de diamètre sur 2 mètres de hauteur de remplissage) absorbe, suivant les divers remplissages, les quantités de vinaigre suivantes :

Copeaux ordinaires	300-350
— enroulés	350-400
— enroulés et disposés en couches	500-600
Charbon de bois de tilleul	800-1200
Bottes de paille disposées en couches	40-60

Ces nombres varient encore beaucoup avec l'épaisseur des copeaux et le grain du charbon.

Le vinaigre d'acidification est préparé à part et sa production joue un rôle important dans

les fabriques un peu considérables. Celle de l'auteur en fournit, pour la préparation de l'acétate de plomb et autres acétates, plus de 25,000 litres par an.

Ce liquide forme, dans le remplissage, un fond de vinaigre qu'il s'agit de maintenir toujours au même degré de concentration, et c'est là en quoi consiste tout l'art, tout le secret de la fabrication du vinaigre. Si l'entretien de ce liquide est négligé, la fabrication tout entière est manquée. Les considérations suivantes feront apprécier toute l'importance qu'a le vinaigre d'acidification dans les opérations subséquentes.

Le liquide acidifiable, celui qu'il s'agit d'oxyder et qu'on appelle aussi *matière à vinaigre* (Essiggut), est comme on sait, un mélange d'alcool et d'eau, en proportions variables (7 a 12 pour 100 d'alcool absolu), ou un mélange de ces deux liquides et de vinaigre. Ce liquide est versé par intermittence et par petites portions dans les tonneaux où, en vertu de son poids, il descend peu à peu et gagne lentement le fond.

La manière de faire succéder ces additions fractionnées n'est pas la même dans toutes les fabriques. Chaque fabricant a pour cela sa méthode à lui, que le plus souvent il tient secrète. Il en est de même pour l'association des tonneaux. Les uns les font fonctionner isolément, chacun pour son compte; on a alors autant de fabriques qu'il y a de tonneaux; d'autres les font communiquer ensemble deux à deux, trois à trois, etc.

Ce mode de communication lui-même est aussi très-variable, suivant les différents établissements. Chaque fabricant croit sa méthode la pierre philosophale de la fabrication du vinaigre, et ne se déciderait qu'avec le plus grand regret et la plus grande appréhension à opérer suivant une méthode différente.

Tonneaux isolés.

Dans ce cas, chaque tonneau est nourri en partie avec du liquide acétifiable et en partie avec le vinaigre qui s'écoule par sa partie inférieure. Si tous les tonneaux débouchent dans un réservoir commun, ils reçoivent du liquide acétifiable et du vinaigre de ce réservoir.

La première addition de liquide alcoolique produit dans le tonneau les effets suivants : L'équilibre du vinaigre d'acidification est détruit et celui-ci est tout entier mis en mouvement. La matière à vinaigre en déplace une partie et se mêle avec le reste. La portion de liquide chassée déplace à son tour, en descendant, une nouvelle quantité de vinaigre d'acidification. Pendant tout le temps que dure ce mouvement, du vinaigre s'écoule en quantité correspondante au bas du tonneau.

Après la première addition, on a donc, sur la première couche, un mélange de vinaigre et de solution d'alcool, dans lequel cette dernière prédomine d'autant plus et pendant d'autant plus de temps que la distribution en a été faite d'une manière plus régulière et plus lente. La seconde et la troisième couche contiennent du vinaigre d'acidification pur.

La *seconde addition* se fait avec le liquide qui vient de s'écouler du tonneau: on l'y reverse soit pur, soit mélangé avec un peu d'alcool (nous dirons plus loin la raison de ce mélange). L'effet de cette addition est facile à comprendre : dans la première couche, le vinaigre qui avait été chassé par le liquide alcoolique est remplacé. Le liquide acétifiable, déjà oxydé partiellement par la circulation non interrompue de l'air, s'est mélangé avec une plus grande quantité de vinaigre et est refoulé dans la seconde couche, pendant qu'en bas une nouvelle portion de vinaigre d'acidification quitte le tonneau. Cet écoulement sert ordinairement pour une *troisième addition*.

Dans le tonneau, le mouvement du liquide continue. Dans la première et la seconde couche, le vinaigre d'acidification est complétement remplacé; le liquide alcoolique, entièrement oxydé, est transformé en vinaigre et s'écoule par le fond à l'état de produit achevé ; il est recueilli dans le réservoir. Le tonneau tout entier se trouve alors de nouveau dans son premier état d'acidification et capable de produire une nouvelle quantité de vinaigre.

Dans la réalité, les choses ne se passent pas tout à fait comme nous venons de le dire. C'est que nous avons admis dans les tonneaux trois couches seulement. Or, cela ne peut être que tres-exceptionnellement; dans des générateurs de dimensions ordinaires et traités par des quantités de liquide proportionnellement à leur capacité, le nombre des couches doit

être supposé beaucoup plus considérable. Pour le reste, la marche du phénomène est la même.

Par le fond du tonneau, il doit toujours s'écouler du vinaigre entièrement formé ; l'état de concentration de ce vinaigre ne doit jamais être influencé sensiblement par celui qui est versé au même moment dans le tonneau. Si le contraire a lieu, on a une preuve que le générateur fonctionne mal, soit que le liquide acidifiable n'est pas distribué sur tous les points de la surface, ou que le remplissage est mauvais.

On voit, par ce qui précède, que les additions de vinaigre ne doivent pas être faites forcément avec celui qui s'écoule du tonneau. Ce dernier est plus commode à employer parce qu'on l'a plus près sous la main ; mais on peut, à sa place, se servir de tout autre vinaigre pur assez fort ; il y a même avantage à le faire dans le cas où le degré de concentration du liquide d'écoulement a subi une diminution considérable. Si l'on s'aperçoit que l'affaiblissement du vinaigre coïncide avec une addition abondante de liquide alcoolique, c'est que le tonneau aura été surchargé. Il faut alors reverser du vinaigre moins fréquemment, ou bien faire les additions avec des quantités de liquides moindres afin d'augmenter le nombre des couches dont nous avons parlé plus haut.

Si l'on négligeait de prendre cette précaution, le mélange de vinaigre et d'alcool pourrait s'affaiblir de plus en plus et beaucoup d'alcool serait perdu.

Cependant, au lieu d'agir ainsi, il vaut mieux, pour donner de la force au vinaigre d'écoulement, remplacer de suite dans le tonneau le vinaigre d'acidification par du vinaigre fort, au lieu d'y reverser le vinaigre d'écoulement, dont la concentration n'augmente que graduellement.

Tonneaux communiquants.

Après l'exposé si complet que nous venons de faire des phénomènes qui ont lieu dans le cas des tonneaux isolés, il n'est plus nécessaire d'entrer dans de plus longs détails au sujet des tonneaux réunis en systèmes ; nous nous bornerons donc, à leur égard, à quelques courtes observations.

Au point de vue du principe, il n'y a ici rien de changé ; tout se passe comme dans les tonneaux isolés. La différence secondaire qui se présente est relative seulement au nombre des couches ou zones qui, au lieu d'être, comme dans le premier cas, réunies dans le même tonneau, sont ici séparées : les deux premières sont représentées par un tonneau et la troisième par un autre.

Il est facile de voir, d'après cela, que la méthode des tonneaux isolés convient mieux pour des générateurs de grandes dimensions, et que celle qui consiste à les réunir est préférable pour des tonneaux moindres. On ne pourrait cependant traiter, par exemple, pendant longtemps, un système de trois tonneaux en versant toujours de la solution alcoolique dans le premier, tandis qu'on nourrirait le second tonneau avec l'écoulement du premier et le troisième avec l'écoulement du second. Si l'on agissait ainsi, et cela arrive souvent à des fabricants inexpérimentés, la plus grande partie du vinaigre d'acidification serait bientôt épuisée et on obtiendrait non pas l'oxydation de l'alcool, mais son évaporation.

Dans ce cas, tout le remplissage s'échauffe outre mesure ; — l'auteur a vu, dans ces circonstances, le thermomètre à 48 degrés ; — le liquide qui s'écoule par le fond du tonneau a une odeur repoussante, est peu aigre et fourmille d'angullules dont souvent la quantité est telle qu'il en devient opaque. Cet état se transmet peu à peu aux autres tonneaux du système et l'enceinte de la fabrication se remplit d'une atmosphère étouffante ; des gouttes d'un liquide formé de vinaigre et d'alcool se déposent sur le plancher, tandis que les mouches et leurs vers prennent leurs plus joyeux ébats. En un mot, on voit apparaître tous les symptômes qui indiquent que la fabrique est à l'agonie.

Comme dans l'autre méthode, ce qui importe ici principalement c'est de maintenir le contenu permanent de chaque tonneau dans un état concentré et de remplacer sans cesse le vinaigre d'acidification à mesure qu'il est épuisé par l'alcool. Si cela est toujours observé et si l'écoulement du premier tonneau, qui est du vinaigre tout formé, est régulièrement reversé dans les autres tonneaux, on peut aussi, par cette méthode, obtenir de bons résultats. Cette

dernière a, toutefois, l'inconvénient de rendre la fabrication beaucoup plus compliquée et, par suite, d'exiger plus d'attention et de soins de la part des ouvriers.

Quant aux diverses modifications de cette méthode, il serait inutile, après ce qui vient d'être dit, de nous y arrêter; cela nous entraînerait, d'ailleurs, trop loin. L'auteur se déclare prêt à fournir là-dessus, dans la mesure de son possible, tous les renseignements qui lui seraient demandés.

De toutes les assertions que l'auteur vient de formuler, il n'a pas négligé, pour les justifier, de faire les expériences les plus circonstanciées et les plus difficiles. Des milliers de dosages d'acide, des centaines d'analyses d'alcool et d'aldéhyde, de nombreuses dispositions mécaniques de nature diverse, comme des coupes de porcelaine et des thermomètres introduits latéralement dans les tonneaux à diverses hauteurs, etc., etc., lui ont permis de se procurer les matériaux nécessaires pour cela dans un grand état de perfection.

Ce qui précède prouve, d'une manière absolue, l'erreur de cette opinion générale que l'on obtient d'abord du vinaigre faible qui, pour être rendu plus fort, doit être reversé plusieurs fois dans le tonneau : il a de plus été offert aux fabricants une expérience qui peut leur être de la plus haute utilité. Elle leur fait comprendre et apprécier les phénomènes, en apparence inexplicables, qui se passent dans ses tonneaux, et le met en état, en cas d'accident dans la fabrication, d'employer les moyens propres à les conjurer.

Disons encore, avant d'aller plus loin, que les dénominations, employées plus haut, de *vinaigre d'acidification* et de *reversements* seront maintenues dans ce qui va suivre. Par *vinaigre d'acidification*, l'auteur n'entend pas seulement le vinaigre versé pour la première fois sur le remplissage encore sec, mais aussi toute la quantité de vinaigre, sans cesse renouvelée, qui est absorbée par le remplissage. Par reversement, on entendra toutes les additions de liquide autre que la *matière à vinaigre*.

Rendement des tonneaux.

Le rendement d'un tonneau à vinaigre, ou son pouvoir producteur, c'est la quantité plus ou moins grande d'alcool qu'il est capable de transformer en acide acétique dans un temps déterminé. Lorsqu'on veut exprimer par des chiffres la mesure du rendement d'un tonneau, il faut, pour que cette indication ait quelque valeur, tenir compte non-seulement de la quantité d'alcool employée, mais aussi de la concentration du vinaigre obtenu, car les pertes d'alcool sont très-variables et toujours très-grandes. Mais lors même que cette précaution est prise, les indications de cette sorte n'ont qu'une exactitude relative, vu que le rendement d'un tonneau varie avec sa construction et avec d'autres circonstances extrêmement variables elles-mêmes et encore avec des accidents de nature diverse.

Maintenir constantes ces circonstances variables de leur nature et rendre ces accidents sans danger est une tâche capitale qui s'impose au fabricant de vinaigre.

Dans la seconde partie de ce chapitre, l'auteur montrera que cette tâche n'est pas ingrate, que la récompense la suit de près; pour le moment, il exposera quelques considérations sur ces diverses circonstances.

Les facteurs du rendement des tonneaux.

Le rendement d'un tonneau à vinaigre dépend de sa capacité, de la nature du remplissage, de la composition et de la distribution plus ou moins uniforme de la matière à vinaigre, de la température du local de fabrication et de celle du tonneau lui-même, enfin de la pureté de l'air ambiant. Il faut, en outre, attribuer aussi, dans une mesure secondaire bien entendu, quelque influence à la dose de l'ozone dans l'air et même à la lumière solaire.

Capacité du tonneau. — Il est bien facile de comprendre que, toutes les autres circonstances restant les mêmes, le rendement d'un tonneau sera d'autant plus grand que ses dimensions sont plus considérables, c'est-à-dire qu'il peut contenir plus de remplissage; par suite, faire absorber une plus grande quantité de vinaigre d'acidification et exposer à l'air une plus grande surface couverte de liquide oxydable.

Cependant, ces dimensions ne sauraient dépasser certaines limites sans s'écarter du maximum de leur utilité pratique. L'auteur a vu fonctionner des tonneaux qui avaient 2 mètres

de diamètre sur 4m.3 de hauteur, par suite 135 hectolitres environ de capacité de remplissage, et qui, pour le reste, étaient bien organisés et soigneusement surveillés. Chacun de ces générateurs fournissait, en douze heures, environ 100 litres d'un bon vinaigre de 7.5 à 8 pour 100 d'acide hydraté.

Au premier abord, ce résultat ne paraît pas mauvais; mais si l'on compare le volume de remplissage d'un tel tonneau avec celui d'un appareil de grandeur moyenne, pour lequel nous adopterons ici, et dans ce qui suit, 1 mètre de diamètre sur 2 de hauteur de remplissage, on voit que son rendement est relativement très-inférieur.

En effet, dans ces tonneaux de diverses dimensions, les volumes de remplissage sont entre eux dans le rapport de 8.5 à 1 (135 : 15.7), tandis que celui de leurs pouvoirs producteurs n'est que de 4 à 1, car, dans les mêmes conditions, un tonneau moyen donne facilement 25 litres de vinaigre de la même force que ci-dessus, tandis que proportionnellement il ne devrait donner que 12 litres. Un tonneau aussi énorme a, d'ailleurs, l'inconvénient d'être très-difficile à nettoyer, sans parler de celui que présente sa température dans certaines circonstances.

Dans les grandes chaleurs de l'été, notamment, et sous l'influence d'un temps orageux, les tonneaux s'échauffent trop et, s'ils sont très-grands, il est souvent difficile et parfois même impossible d'y ramener la température au degré permis avec assez de promptitude et, par suite, sans une perte très-sensible d'alcool. Le dommage ainsi causé est beaucoup plus grand dans les grands tonneaux que dans les petits, dans lesquels il y a aussi élévation de température dans l'intérieur du remplissage.

Comme le mouvement de chaque particule de la matière à vinaigre est surtout vertical et descendant, et que la vitesse de l'oxydation varie, comme on sait, avec la température, il se pourra quelquefois que, dans certaines couches verticales, il y ait encore de l'alcool inaltéré, tandis que dans d'autres il sera disparu longtemps avant que le vinaigre ait quitté le tonneau ; les pertes peuvent donc être doubles.

Nous dirons plus loin à combien il faut estimer ces pertes.

Les fabricants s'imaginent souvent que par l'emploi de tonneaux très-hauts ils s'épargneront un certain nombre de reversements. C'est qu'ils partent de ce principe qui est faux, que les reversements sont nécessaires pour augmenter la force du vinaigre qui s'écoule du tonneau. Ils croient donc, avec une logique parfaitement justifiée par cette manière de voir, qu'en doublant ou triplant la hauteur du remplissage ils pourront remplacer les deux ou trois reversements par un seul. Or l'expérience enseigne le contraire.

Pour la réfutation théorique de cette opinion, l'auteur renvoie au chapitre : *Le vinaigre d'acidification*, où ce point a été traité à fond. Il n'y reviendra ici que pour faire une remarque relative à l'exemple qui y est cité d'un mauvais mode de communication entre les tonneaux réunis en systèmes. Que l'on se figure que les trois tonneaux dont il était question dans ce chapitre soient réunis en un seul d'une hauteur triple, et on aura le tonneau élevé dont on vient de parler, qui ne doit recevoir que du liquide acidifiable et qui, par suite, ne donnera pas de meilleurs résultats que ce malheureux système.

Depuis quelque temps, on cherche souvent à réduire les tonneaux à un minimum de hauteur, et l'auteur a constaté par l'expérience qu'une hauteur de remplissage de 0m.8 est complétement suffisante pour que tout l'alcool de la matière à vinaigre soit oxydé après un seul passage. Naturellement, pour pouvoir, avec des tonneaux aussi bas, obtenir de grandes quantités de vinaigre, il faut en augmenter le diamètre.

Les diverses couches dont nous avons parlé seront ici très-plates, et l'on comprend facilement qu'il soit nécessaire, dans ce cas, de pourvoir à un remplissage choisi et disposé avec beaucoup de soin ; la distribution de matière de vinaigre à sa surface doit être également faite avec la plus grande égalité.

Si ces soins leur sont apportés, ces tonneaux font un travail excellent. L'auteur s'en est convaincu par l'observation des tonneaux qui avaient 0m.8 de hauteur de remplissage sur 2m.3 de diamètre, et qui fournissaient, par heure, 3l.4 de vinaigre de 7.5 pour 100 d'acide.

Si l'on ne veut dépendre tout à fait de l'état de son appareil de distribution (ce qui est d'autant plus difficile que le tonneau est plus large), on peut donner au tonneau un dia-

mètre de 1 mètre à $1^m.15$ et suppléer à l'insuffisance en largeur par une hauteur plus grande qui peut être de 2 mètres à $2^m.5$.

On voit aussi quelquefois des générateurs de vinaigre très-petits. Un marchand, qui se disait possesseur d'une fabrique de vinaigre, conduisit un jour l'auteur dans sa cuisine et lui montra fièrement sa fabrique qui tenait dans un coin. C'était tout simplement un tuyau en argile d'environ 8 pouces de diamètre et 3 mètres de hauteur, perforé de trous à sa partie inférieure dont le bord plongeait dans un baquet de vinaigre qui lui formait ainsi un fond liquide. A l'intérieur, il était rempli de copeaux sur lesquels était étendu un gros lambeau de chiffon que la servante imbibait toutes les heures avec de l'esprit de vin. Le vinaigre fourni par cet appareil montrait 5 $^1/_2$ à 6 pour 100 d'acide hydraté, et la quantité produite était, à ce qu'affirmait son propriétaire, de 15 litres par jour.

L'exactitude de ce dernier chiffre me paraît douteuse; mais il est certain, néanmoins, que, pour la quantité de leur remplissage, les petits générateurs possèdent un pouvoir producteur considérable.

Pour la fabrication sur une grande échelle, ils auraient l'inconvénient d'occuper beaucoup de monde, car il faudrait en employer un grand nombre; ils sont, de plus, sensibles à tout changement, même passager, de température, ce qui demande plus de chaleur dans le local et beaucoup de soin pour la régler.

Nature du remplissage. — La matière de remplissage a une double mission : elle doit présenter à l'action de l'air une grande surface afin d'accélérer l'oxydation de la matière à vinaigre; elle doit ensuite, en absorbant le vinaigre d'acidification, ralentir le mouvement de la matière à vinaigre, afin que tout l'alcool puisse être transformé en acide acétique.

Ce n'est donc pas seulement la grandeur de superficicie qu'il faut considérer dans la matière de remplissage, mais aussi sa masse et sa porosité intérieure.

Comme matière de remplissage, on emploie presque exclusivement des copeaux de hêtre rouge et du charbon de bois. Quelquefois on se sert aussi de paille, de ceps de vigne (le plus souvent mélangés de copeaux de hêtre), de planchettes minces de hêtre, etc.

Les copeaux de hêtre sont ce que l'on emploie le plus souvent. C'est qu'ils réalisent les conditions les plus favorables de surface en même temps que de pouvoir absorbant. Les copeaux peuvent être employés droits, mais le plus souvent ils sont roulés en spirales, et ces rouleaux sont versés simplement dans les tonneaux ou bien on les y dispose en couches bien horizontales; rarement on les range régulièrement les uns à côté des autres; dans ce cas, les rouleaux doivent avoir tous la même hauteur; ils sont alors placés de champ, étroitement serrés les uns contre les autres, de manière à couvrir tout le fond du tonneau; sur cette première couche, on en dispose une seconde semblable et ainsi de suite jusqu'à remplir entièrement le tonneau.

Un tonneau moyen, qui ne peut contenir que 4 quintaux de copeaux versés sans ordre, demande, pour être rempli, 6 à 7 quintaux de copeaux rangés en couches. Ce dernier mode de remplissage demande naturellement une grande dépense de temps et de travail. Un homme en a pour au moins huit journées de douze heures. Cependant, cette méthode a un avantage qui n'est pas sans valeur, car elle permet à l'air de circuler plus librement et avec plus de régularité, et offre une surface plus grande. Dans ce remplissage, les copeaux agissent même par leurs spirales les plus intérieures, ce qui n'a lieu nullement lorsque les copeaux s'entrecroisent dans tous les sens et sont le plus généralement couchés sur le côté.

L'auteur a fait remplir de cette manière quinze de ses tonneaux, et il a observé que, tout en produisant davantage, ils se maintiennent à une température plus basse et, par cela même, donnent, avec le même liquide alcoolique, un vinaigre qui renferme de 0.3 à 0.5 pour 100 plus d'acide que celui des tonneaux à remplissage irrégulier. Ce résultat tient évidemment à ce qu'il se perd moins d'alcool par l'évaporation.

Le charbon de bois, surtout de bois de tilleul, est maintenant fréquemment employé comme matière de remplissage. Il est simplement versé dans les tonneaux en morceaux de la grosseur d'une noix à l'état très-sec, et, autant que possible, affranchi de poussière.

Les tonneaux remplis avec du charbon fonctionnent bien et avec beaucoup de régularité;

ils se maintiennent à une température modérée; par suite, l'évaporation est moindre et les accidents moins à craindre que pour le remplissage de copeaux.

Le seul défaut du remplissage de charbon c'est que son rendement est très-petit par rapport à la quantité de vinaigre d'acidification employée, dont une partie seulement y est active.

Ce remplissage absorbe facilement, dans un tonneau moyen, 10 à 12 hectolitres de vinaigre et ne produit pas plus qu'un tonneau de copeaux avec 3 ou 4 hectolitres de vinaigre fort.

Le charbon de bois retient le vinaigre avec tant de force que ce dernier n'est chassé par le liquide alcoolique que de la couche superficielle, tandis que dans l'intérieur il reste stationnaire ou n'est que très-peu déplacé et reste, par suite, sans action. Le vinaigre fort, renfermé dans l'intérieur de chaque morceau de charbon est, dans ce cas, un capital improductif.

La paille employée comme remplissage a le défaut contraire. Le fond de vinaigre y est trop faible et la masse absorbante insuffisante. Le liquide qui y est versé pénètre facilement jusque dans les couches les plus profondes; le vinaigre fort est lessivé par une addition de liquide alcoolique moitié moins forte; de plus, le tonneau s'échauffe trop, ce qui, ajouté aux inconvénients qui surviennent bientôt dans la paille même, produit une sorte de fermentation putride. Un tel tonneau exige donc beaucoup de soin et d'attention; il ne doit pas recevoir d'additions considérables, mais relativement petites et souvent répétées. Comme il rend la fabrication beaucoup plus difficile, ce mode de remplissage est, malgré son bon marché, très-peu propre à l'usage.

L'auteur possède lui-même quelques tonneaux à remplissage de paille qui fournissent de très-bons résultats et n'ont jusqu'à présent, depuis deux années d'existence, éprouvé aucun accident.

Ce remplissage a été formé de paille de froment et de seigle, coupée en bottes de 30 à 40 centimètres de longueur, mollement fixées par le milieu au moyen d'une ficelle. Ces bottes de paille sont placées sur le fond du tonneau et superposées en plusieurs couches; lorsqu'une couche est achevée, on coupe le fil qui reliait les bottes. De cette manière, toutes les tiges se trouvent serrées les unes contre les autres dans une position verticale et forment un système de tubes étroits dans lesquels l'air et le vinaigre peuvent circuler assez librement, surtout lorsqu'on a eu la précaution de débarrasser les pailles de leurs liens.

De la paille couchée horizontalement ou mêlée en tous sens ne peut, en aucune façon, être employée.

Quant aux autres matières, elles présentent si peu d'intérêt qu'il est inutile de nous en occuper. Nous dirons cependant quelques mots du platine employé comme stimulant l'acétification.

On sait qu'une notabilité chimique a construit un générateur d'acide acétique, — si l'on peut ainsi appeler son appareil, — consistant essentiellement en un vase de verre dans lequel est étendu du noir de platine et dont la partie inférieure contient de l'alcool chauffé. L'air nécessaire pour l'oxydation pénètre par en bas et, après s'être désoxygéné, s'échappe par une ouverture supérieure. Une très-grande quantité d'alcool serait, de cette façon, transformée, en peu de temps, en acide fort. Cependant, cet appareil n'a encore nulle part été employé. La raison en est probablement que la quantité d'acide obtenue est trop faible par rapport à celle de l'alcool consommé.

Dans cette oxydation, et même en présence d'un excès d'air, il se forme, en outre de l'acide acétique, beaucoup d'aldéhyde qui ne se transforme pas en acide acétique, mais, à cause de sa grande volatilité, s'échappe avec l'air, en mélange avec des vapeurs alcooliques. D'un autre côté, le platine perd rapidement son efficacité et, pour la lui rendre, il est nécessaire de le porter au rouge, opération qui, même sur une petite échelle, cause une grande perte de cette matière si coûteuse.

L'auteur a lui-même fait des expériences sur le platine au point de vue de son application dans l'acétification. Il a fait construire, à grands frais, un appareil qui ne présentait pas le dernier des deux inconvénients dont il vient d'être question, mais qui avait, à un haut degré, le premier.

La réaction chimique, dans l'appareil, était si violente que le platine, qui agit ici dans un

état de division encore plus grande que le noir de platine, était maintenu constamment à la température rouge et, par suite, ne perdait pas son pouvoir.

Tous les produits de la réaction étaient recueillis, à mesure qu'ils se condensaient, dans un appareil réfrigérant disposé à cet effet et dont l'état était parfait.

Avec cet appareil, et en employant 50 grammes de platine inaltérable, on obtint 10 à 12 litres d'un liquide contenant 25 pour 100 d'alcool, 10 à 15 pour 100 d'aldéhyde, et seulement 0.5 à 1.5 pour 100 d'acide acétique! Cet appareil mérite donc toute considération pour la préparation de l'aldéhyde, mais non pour celle du vinaigre.

Composition et distribution du liquide acétifiable. — La matière à vinaigre consiste en un mélange d'alcool et d'eau, ou en ce mélange additionné d'une quantité très-variable de vinaigre tout formé.

La composition de ce liquide, mais principalement sa richesse en alcool, a une très-grande influence sur le rendement des tonneaux. Le produit du nombre de litres de vinaigre fourni par un tonneau, par celui des centièmes de leur poids d'acide acétique, n'est pas constant; il dépend, toutes les autres circonstances restant les mêmes, de la force du vinaigre que l'on veut obtenir, par suite, de la proportion d'alcool dans le mélange. Si, par exemple, un tonneau fournit par jour 50 litres de vinaigre à 6 pour 100 d'acide, il ne s'en suit point qu'il pourra produire les deux tiers de cette quantité avec 9 pour 100 d'acide et la moitié avec 12 pour 100. En réalité, un tonneau qui fournit 300 centièmes d'acide dans un vinaigre de 6 pour 100, donnera à peine :

30 litres à 9 pour 100, donc 270 centilitres d'acide.
et 15 — 12 — — 180 —

A partir d'une certaine limite inférieure, l'oxydation est d'autant plus lente que le liquide à oxyder contient plus d'acide acétique; elle devient nulle lorsque la dose d'acide hydraté dans le produit est d'environ 12 pour 100. Avec aucun appareil, avec aucune quantité d'alcool, ni par aucun moyen, on ne peut obtenir, dans un tonneau, de l'acide plus concentré.

Les exemples précédents montrent que cette limite de l'action oxydante n'arrive pas brusquement, mais par degrés et que, par suite, si la concentration du vinaigre approche seulement de la limite, on ne saurait utiliser avantageusement la capacité productrice des tonneaux.

Si le fabricant n'est pas tenu à fournir du vinaigre d'une force déterminée, s'il ne s'agit pour lui que de la quantité, la concentration la plus avantageuse à produire est celle de 6 à 7 pour 100. Il ne serait pas bon de descendre au-dessous de ce degré, car, par l'emploi d'alcool plus étendu, il peut arriver un accident, dont nous parlerons bientôt, et qui a lieu lorsqu'un tonneau, dans lequel la température est très-élevée, n'a à faire que très-peu de besogne.

Une addition trop grande de vinaigre tout formé dans le mélange alcoolique influe également sur le rendement du tonneau; elle peut rendre l'oxydation plus difficile.

C'est ce qui arrive lorsqu'on ajoute du vinaigre fort en quantité telle que la matière à vinaigre versée dans le tonneau forme, sur la première couche, un mélange de plus de 6 pour 100 d'acide. Le pouvoir producteur du tonneau s'exerce alors dans les circonstances les plus défavorables, car c'est y porter du vinaigre déjà préparé, qu'il l'aurait pu plus facilement et plus rapidement produire lui-même.

L'exemple suivant le fera mieux comprendre. Supposons qu'on produise du vinaigre à 9 pour 100 avec un liquide alcoolique auquel on ajoute la moitié de son volume de ce vinaigre.

Ce liquide contiendra 4.5 pour 100 d'acide, mais cette dose montera à 7 pour 100 dès son contact avec le vinaigre d'acidification de la couche supérieure, qui, naturellement, est aussi de 9 pour 100; l'oxydation se fera donc très-lentement.

Si, dans ce même cas, on n'ajoute pas de vinaigre au liquide alcoolique, on obtient, dans la couche supérieure du remplissage, un mélange à 4 $^1/_2$ pour 100 environ, qui s'oxyde rapidement et monte à 7 pour 100, après quoi l'oxydation se ralentit. On gagne ainsi une oxydation de $^1/_2$ à 2 $^1/_2$ pour 100 qui a lieu presque sans l'aide du remplissage.

Donc, un tonneau qui peut mettre en œuvre, par jour, 50 litres de matière à vinaigre d'une force déterminée ne doit pas être nourri avec 100 litres d'un mélange de cette même matière avec du vinaigre tout formé; le rendement resterait le même, mais on n'obtiendrait qu'un produit incomplétement oxydé.

Le mélange du liquide acétifiable avec du vinaigre a, d'ailleurs, un avantage sur le liquide employé pur. C'est que l'évaporation d'alcool y est beaucoup moindre, car, la réaction chimique étant plus lente, la température du tonneau est moins élevée; d'un autre côté, le liquide de la première couche, qui est le siége de l'évaporation, étant plus aqueux, a un point d'ébullition supérieur; sa tension de vapeur est moindre et les éléments volatils sont moins facilement entraînés par l'air chaud.

Pour que la matière de remplissage puisse être complétement utilisée, il est indispensable que la distribution du liquide versé sur sa surface soit aussi uniforme que possible. Autrement, de grandes pertes sont inévitables; l'oxydation sera incomplète sur les points qui auront reçu trop de liquide alcoolique; et, sur les points qui ont reçu peu ou point de liquide alcoolique, il y aura consommation d'acide acétique qui s'étendra aussi au vinaigre d'acidification.

Nous reviendrons sur ces circonstances dans la seconde partie de ce chapitre.

Température et pureté de l'air. — La température dans l'intérieur des tonneaux est un des facteurs les plus importants de leur pouvoir producteur; de plus, elle annonce, avec une assez grande probabilité, des irrégularités dans le procédé qui seraient près de se produire dans l'intérieur du tonneau.

Dans une bonne fabrication, on ne manquera donc pas d'introduire au moins un thermomètre dans le remplissage. L'observation journalière de cet instrument, qui doit pénétrer latéralement dans les couches moyennes du tonneau, est, pour le fabricant, d'un grand intérêt.

Jusqu'à une certaine limite (47 degrés environ), le rendement d'un tonneau est d'autant plus grand que la température y est plus élevée.

A 5 degrés, la production du tonneau paraît encore nulle. A 12 degrés, l'oxydation est est encore si faible qu'un tonneau d'une grandeur plus que moyenne a pu produire à peine, par jour, 12 litres de vinaigre à 6 pour 100 d'acide, qui contenait encore 1 $^1/_2$ à 2 pour 100 d'alcool inaltéré.

Avec la température augmente également l'évaporation de l'alcool, et 30 à 32 degrés est une limite qu'on ne peut dépasser sans que l'augmentation de la production du tonneau soit plus que balancée par la perte d'alcool.

La température des tonneaux dépend principalement de celle du local de fabrication. Mais c'est pour les petits tonneaux surtout qu'il est de première nécessité de bien régler la température ambiante. La température intérieure de ces tonneaux est toujours plus élevée que celle de la salle d'un certain nombre de degrés qui est constant. Ainsi, par exemple :

La chaleur extérieure étant de 15 degrés, celle de leur intérieur est de 15 + 7 = 22 degrés
— — 18 — — — 18 + 7 = 25 —

etc. Si cette différence devient trop petite, elle indique un ralentissement dans l'oxydation ; et c'est là un symptôme qui souvent *précède* d'assez loin l'altération du liquide d'écoulement, qui est la conséquence finale de ce ralentissement.

Dans les grands tonneaux, la température doit être presque constante et ne doit pas dépendre rigoureusement de celle de l'air. Ici aussi, cependant, il y a des limites qui ne sauraient être dépassées; mais, dans tous les cas, la régularisation de la température du local de fabrication est pour les grands tonneaux moins nécessaire que pour les petits.

C'est le milieu de l'été surtout qui est dangereux pour les grands tonneaux, car ils s'échauffent facilement outre mesure, ce qui cause des pertes d'alcool et peut amener des accidents; pour les petits tonneaux, au contraire, c'est l'hiver qui est à craindre; ils se refroidissent et ne travaillent que très-faiblement; leur vinaigre d'acidification devient alors spiritueux.

Lorsque les tonneaux s'échauffent trop, non-seulement ils travaillent avec une évaporation énorme, mais ils consomment une partie du vinaigre produit et finissent par attaquer le vinaigre d'acidification.

L'air, dans l'enceinte de la fabrication, doit être aussi pur que possible. Une ventilation convenable doit en permettre le renouvellement sans faire baisser la température du local.

Cette ventilation doit être établie de telle sorte que l'air frais arrive dans la fabrique par les parties voisines du plancher et que l'air vicié s'échappe par des ouvertures pratiquées près du plafond ou par une haute cheminée d'usine; l'air peut, avant de s'échapper dans l'atmosphère, traverser un appareil qui retienne les vapeurs d'acide et d'alcool dont il est chargé.

Dans la fabrique de l'auteur, avant d'arriver dans le local de fabrication, l'air traverse un calorifère où on le chauffe si la température du local n'atteint pas 10 degrés, ce qui, du reste, n'arrive que pendant les hivers rigoureux. Cette disposition sert donc à la fois de ventilateur et de poêle, double fonction qu'elle remplit à merveille; ni pendant l'hiver dernier ni pendant celui de cette année, il n'était besoin de le chauffer.

On ne sait encore que fort peu de chose sur l'influence de l'ozone sur le rendement des tonneaux, mais cette influence ne saurait être mise en doute. A l'approche d'un orage ou pendant le passage de gros nuages orageux, on remarque souvent une élévation de température frappante dans l'intérieur des tonneaux. Ceux-ci ont beaucoup à craindre d'un temps chaud et orageux qui persiste pendant très-longtemps. Une explication de ce fait est inutile pour les chimistes; pour les autres, elle serait incompréhensible.

Beaucoup de fabricants ne laissent pas pénétrer la lumière solaire dans leurs locaux de fabrication; ils lui attribuent une action pernicieuse; l'auteur ne prend pas cette précaution et il ne croit pas mal faire. On ne saurait nier, cependant, que la formation de dépôts visqueux, ainsi que l'apparition des mouches, ne se voit surtout dans des endroits exposés à la lumière. Mais une grande propreté et une ventilation suffisante feront plus pour éviter ces inconvénients que l'*obscurité*, pour laquelle les fabricants montrent tant de penchant.

Utilisation de l'activité des tonneaux.

Nous avons démontré plus haut qu'à chaque addition de liquide alcoolique le vinaigre d'acidification est mis plus ou moins complétement en mouvement vers le fond, de telle sorte que le liquide qui s'écoule au bas du tonneau n'est autre chose que le vinaigre d'acidification de la couche la plus inférieure qui est chassé par celui des couches plus élevées.

Si le générateur est bien construit et traité avec soin, le vinaigre d'écoulement ne contient rien de celui qu'on verse au même moment; il est le produit d'oxydation des additions précédentes qui, pendant leur long trajet à travers la matière de remplissage, se sont, par le contact et le mélange avec le vinaigre d'acidification, transformées elles-mêmes en vinaigre dans la proportion de leur dose totale d'alcool.

Si l'instant où la dernière partie d'alcool disparaît coïncide avec celui où le liquide sort du tonneau, on aura la preuve que l'on a fait exécuter au générateur un travail qui convient exactement à son activité, c'est-à-dire qu'on l'a employé dans la mesure du rendement dont il est capable.

Les conséquences d'un tel état de choses dans le tonneau sont résumées dans l'énoncé du principe suivant, sur lequel on ne saurait trop insister :

Un tonneau fonctionne dans les conditions les plus avantageuses lorsque la matière qu'on lui fait mettre en œuvre occupe toute son activité, mais ne la dépasse pas ni ne lui est inférieure.

Dans cette condition, tout le liquide qu'on lui confie est utilisé; dans le cas contraire, il y a des pertes directes de matière, et, lorsque l'écart de la limite est considérable, tout le vinaigre d'acidification peut être détruit.

Comme le pouvoir producteur d'un tonneau dépend de ces circonstances, que nous avons pu justement appeler *ses facteurs*, pour qu'un générateur donne toujours de bons résultats, c'est-à-dire pour qu'il convertisse en acide acétique le maximum d'alcool, il est nécessaire ou de maintenir ces facteurs constants, ou bien, si des changements interviennent, de modifier la quantité de travail qu'on lui impose.

Une différence considérable entre le travail imposé au tonneau et celui qu'il peut produire amène, au bout d'un temps prolongé, ces accidents terribles qui, presque toutes les années,

accablent les fabricants. Nous allons soumettre ces circonstances à un examen approfondi et indiquer en même temps les moyens de remettre ces tonneaux en état, c'est-à-dire, car c'est à cela que tout se réduit, de rendre de la force à leur vinaigre d'acidification.

Si un tonneau en pleine activité vient à être nourri d'une manière insuffisante, si la quantité d'alcool à acétifier qu'on y fait arriver est trop faible, de telle sorte que le liquide est entièrement oxydé longtemps avant qu'il quitte le tonneau, le vinaigre d'acidification lui-même est, au bout de quelque temps, violemment attaqué. Un traitement insuffisant prolongé ou l'emploi brusque d'un liquide acétifiable trop faible sont d'autant plus dangereux que l'activité du tonneau était plus grande et surtout que la température y était plus élevée, il n'y a, au contraire, aucun danger si, par suite d'une température ambiante peu élevée, celle du tonneau descend graduellement et amène l'oxydation à devenir nulle d'elle-même ; naturellement, à mesure que la température baisse, il faut verser de moins en moins d'alcool. Un fabricant des connaissances de l'auteur amenait de cette manière, régulièrement, ses tonneaux au repos toutes les années pendant les mois d'octobre et de novembre.

Cependant, si l'activité du tonneau est très-vive, il n'y a nullement extinction de l'action chimique dans l'intérieur de la matière de remplissage. Lorsque l'alcool a complétement disparu, l'oxydation du vinaigre se continue et celui-ci est décomposé en acide carbonique et en eau ; cette décomposition commence dans les couches les plus profondes.

L'acide carbonique, en vertu de sa grande densité, s'écoule par les trous d'appel du tonneau ; et sa quantité est telle qu'à plusieurs pieds de distance une bougie allumée est éteinte et que le courant d'air paraît dirigé en sens inverse. En même temps, la température du tonneau est très-élevée, ce qui prouve suffisamment que la destruction du vinaigre avance avec une rapidité extrême ; on en a, d'ailleurs, la preuve la plus convaincante dans l'affaiblissement considérable et rapide du vinaigre d'écoulement.

Ces phénomènes doivent être pour le fabricant un avertissement pressant qu'il a, le plus promptement possible, à prendre des mesures contre la destruction de son remplissage.

Pour cela, il faut ou verser dans le tonneau, pour la mise en œuvre, une très-grande quantité d'alcool, ou bien employer comme liquide acétifiable une matière difficilement oxydable ; il faut, en même temps, modifier aussi les autres facteurs de l'acétification de manière à les faire réagir contre l'état de choses actuel.

L'auteur connaît des fabricants qui, s'étant trouvés dans ce cas, se sont aidés au moyen d'additions relativement considérables d'alcool pur ou très-faiblement étendu, dont la moitié, naturellement, était perdue par suite de l'évaporation.

La seconde méthode pour remédier au mal est au moins aussi sûre et sans doute beaucoup plus rationnelle :

On bouche les ouvertures inférieures du tonneau afin d'empêcher l'air d'y rentrer par en haut ; la décomposition du vinaigre se trouve ainsi arrêtée. On verse ensuite une grande quantité de vinaigre fort mélangé de 3 à 4 pour 100 d'esprit de vin, et on laisse reposer pendant environ deux heures. Au bout de ce temps, on débouche les trous et on les laisse ouverts pendant une demi-heure seulement, c'est-à-dire pendant le temps qu'on juge suffisant pour que la partie supérieure du tonneau se remplisse d'une quantité d'air correspondante au volume du liquide ajouté qui pénètre dans l'intérieur ; à ce moment, la région inférieure du tonneau contient encore de l'acide carbonique.

On répète cette opération jusqu'à ce que, les trous étant débouchés, il n'y ait plus de dégagement d'acide carbonique et que la production de bulles d'air soit de nouveau remplacée par l'absorption régulière de ce gaz.

Pendant cette expérience, la ventilation dans la salle doit être très-régulière et la température aussi basse que possible, afin d'accélérer la marche de la réaction. Dès que la régularité de la circulation de l'air dans l'appareil est rétablie, on traite de nouveau le tonneau de la manière ordinaire, en laissant les trous ouverts. Il sera plus avantageux cependant de mêler le liquide acétifiable d'environ 25 pour 100 de vinaigre et de remplacer, dans les autres additions, le vinaigre d'écoulement par du vinaigre fort d'une autre provenance, jusqu'à ce que ce vinaigre d'écoulement ait repris sa force normale.

Un tonneau qui, dans des circonstances normales, oxyde exactement la quantité du liquide

acidifiable qui lui est confiée, cessera de pouvoir y suffire dès que les agents de l'acidification se trouveront dans des conditions défavorables.

Dans ce cas, la première chose qui arrive c'est un écoulement considérable d'alcool inaltéré. Tandis que dans la fabrication régulière le liquide d'écoulement ne contient et ne doit contenir que des traces d'alcool, $^1/_4$ à $^1/_2$ pour 100 à peine, la quantité de ce dernier dépasse, dans les circonstances dont il est question, 1, 2, 3 et même 6 pour 100; en même temps, la température s'abaisse de plus en plus dans le tonneau et se rapproche de celle de l'air extérieur.

En outre de cela, l'oxydation devient incomplète et il se forme beaucoup d'aldéhyde, dont la plus grande proportion est entraînée par l'air, mais dont une certaine quantité peut aussi être démontrée dans le liquide d'écoulement. Cependant, ce développement d'aldéhyde n'a lieu principalement qu'au début de ce mauvais état du tonneau, et paraît cesser lorsque l'oxydation continue à s'affaiblir davantage.

On voit facilement qu'ici l'affaiblissement du vinaigre commencera dans les couches supérieures du remplissage; la présence d'alcool et d'aldéhyde dans le liquide d'écoulement ne prouve donc pas seulement une oxydation incomplète du liquide qui vient d'être ajouté, elle démontre que tout le contenu du tonneau est devenu *spiritueux*.

Le fonctionnement normal du tonneau peut être rétabli de la manière suivante : on commence par diminuer la dose d'alcool dans le liquide acétifiable; si elle était, par exemple, de 10 pour 100, on la réduira à 7 ou 8 pour 100; il serait même bon de cesser tout à fait ces additions pendant quelque temps et de laisser reposer le tonneau pendant quelques heures. Le liquide d'écoulement, tant qu'il est fortement alcoolique, n'est pas reversé dans le tonneau; on le conserve à part et on peut le mêler au liquide à acétifier; on se sert, pour les additions, d'un vinaigre fort fabriqué ailleurs, et que l'on emploie, ainsi que le mélange alcoolique, à la température de 20 à 25 degrés.

La température de la salle doit également être maintenue, autant que possible, entre 20 et 22 degrés pour de grands tonneaux, et entre 22 et 25 degrés pour des tonneaux de petites dimensions; il faut, en même temps, veiller à une ventilation suffisante.

Si l'état du tonneau est très-mauvais, on peut joindre aux mesures précédentes l'emploi d'une très-petite quantité de *ferment*; on se servira pour cela de miel, de sirop, d'extrait de malt, de bière, etc. On délayera ces matières dans une petite quantité de vinaigre, on diluera cette solution avec de l'eau et on en versera à plusieurs reprises dans le tonneau. On ne saurait nier que dans des tonneaux fonctionnant trop faiblement l'addition de ce ferment ne relève la température et ne ranime l'oxydation; *mais ce n'est que dans ce cas de nécessité et dans nul autre* que l'auteur admettrait cet usage.

Un générateur bien construit fournira toujours, dans une fabrique convenablement dirigée, un vinaigre qui, ni sous le rapport de la qualité ni sous celui de la quantité, ne peut rien gagner par l'emploi d'un ferment. Au contraire, lorsque le tonneau fonctionne bien, le vinaigre d'écoulement empire et il y a même risque pour le générateur tout entier chaque fois que, pour augmenter le rendement, on y introduit ces matières étrangères.

Pendant que le travail du tonneau s'améliore, il est indispensable d'observer constamment le thermomètre plongé dans son intérieur. Aussitôt qu'on peut constater une élévation graduelle de température, et lors même que le degré normal n'est pas encore atteint, il faut cesser les mesures d'amélioration, telles que chauffage du liquide ajouté, addition de ferment. Dès ce moment, la température ne doit continuer à monter qu'en vertu de la seule réaction chimique.

Lorsque dans une vinaigrerie les accidents dont il est question n'ont pas lieu, cela ne prouve encore nullement que le fonctionnement des tonneaux a toujours été bon et avantageux.

Il peut y avoir des pertes sans que tout le pouvoir producteur des tonneaux soit menacé, seul cas d'ailleurs où il puisse être question d'accidents.

Il faut avouer que, à moins que leur établissement ne soit disposé d'avance pour maintenir les agents du pouvoir producteur à peu près constants, la plupart des fabricants ne se préoc-

cupent pas assez de régler le rendement qu'ils veulent obtenir sur les circonstances extérieures.

Ils croient, par exemple, qu'en hiver, lorsque la température du local de la fabrication est de 10 à 15 degrés, les tonneaux oxyderont complétement la même quantité de liquide acétifiable qu'en été, où la température est de 27 à 30 degrés. Ils ne savent pas qu'ils pouvaient tout au plus, pendant un espace de temps déterminé et dans certaines circonstances particulières, travailler avec un minimum de perte, et qu'en dehors de ces circonstances la perte d'alcool était toujours plus grande.

En hiver, le vinaigre contiendra beaucoup d'alcool inaltéré; en été, plusieurs degrés d'acide acétique seront détruits de nouveau dans le tonneau même ; et ce second inconvénient est d'autant plus à craindre que le premier l'est moins.

Mais ce qui est beaucoup plus dangereux c'est que le fabricant, surpris par un affaiblissement de son vinaigre, résultant soit de la mauvaise construction du tonneau, soit d'une direction inhabile, s'y prend tout à rebours pour y remédier. Ainsi, par exemple, et cela arrive fréquemment, c'est par de fortes additions d'alcool qu'il veut augmenter la force du vinaigre affaibli par suite d'une nourriture trop abondante. D'après ce que l'on a vu plus haut, il est clair qu'il arrivera à un résultat opposé.

Il est donc de la plus haute importance, lorsque le degré de concentration du vinaigre vient à baisser, de rechercher avant tout quelle en est la cause effective. Cette cause est une destruction d'acide acétique : lorsque la température est trop élevée dans l'intérieur du tonneau; lorsque le courant d'air dans le tonneau est très-faible, nul ou de direction opposée; lorsqu'il y a absence complète d'alcool dans le liquide d'écoulement; lorsqu'une odeur spiritueuse très-sensible domine dans le local de fabrication.

L'affaiblissement du vinaigre a pour cause *une oxydation incomplète* : lorsque la température dans le tonneau est relativement basse; lorsque le vinaigre est fortement alcoolique; lorsqu'il y a de l'aldéhyde dans le vinaigre et dans l'air qui, dans ce cas, répand une odeur intense de fruits.

Il existe plusieurs méthodes pour analyser le vinaigre au point de vue de l'acide acétique, de l'alcool et de l'aldéhyde, mais l'auteur ne saurait en entreprendre ici l'étude qui dépasserait le cadre de ce travail.

Il se bornera à mentionner la méthode Otto (ammonique normale) pour la recherche de l'acide acétique, méthode très-pratique et donnant des résultats avec une exactitude suffisante.

Le vaporimètre de Geissler, pour doser l'alcool, sans être d'une exactitude absolue, fournit des indications utiles.

L'auteur croit être utile à certains lecteurs en faisant suivre les considérations qu'on vient de lire d'une description de la fabrique dirigée par lui et construite d'après les principes exposés plus haut.

Cette vinaigrerie fait partie de la fabrique de produits chimiques de la maison Elb et Pfund, à Blasewitz, près Dresde. Le vinaigre qu'elle produit est destiné exclusivement à la préparation d'acétate de plomb pur.

50 tonneaux de grandeur moyenne (1 mètre de diamètre sur 2 mètres de hauteur de remplissage) fournissent, par jour, 2,200 litres de vinaigre à 6.7 ou 7 pour 100 d'acide acétique.

Dans l'organisation de cet établissement, l'auteur a surtout eu en vue de rendre, autant que possible, la fabrication indépendante de l'intelligence des ouvriers; il a également cherché à économiser la main-d'œuvre. Il y a réussi à ce point que l'accès des chambres de vinaigre a pu être complétement interdit aux ouvriers; un des propriétaires ou une personne de confiance peut seule, une fois ou deux par jour, et pendant quelques minutes seulement, inspecter les chambres pour s'assurer de la marche régulière des opérations.

Tous les travaux nécessaires pour la fabrication sont exécutés en dehors de ces enceintes ; ils occupent deux ouvriers qui y travaillent quatre heures par jour et qui, pendant le reste de la journée, sont employés dans les produits chimiques; de ces ouvriers, on n'exige pas la moindre notion sur la fabrication du vinaigre.

Pour qu'il pût en être ainsi, il a fallu nécessairement que le liquide fût versé et distribué

dans les tonneaux par un mécanisme automatique et qu'il en fût de même pour l'emmagasinement dans un réservoir du vinaigre écoulé. Les dispositions prises à cet effet sont les suivantes :

Les tonneaux sont placés dans un vaste local du rez-de-chaussée, tandis que les cuves qui contiennent le liquide acidifiable et le vinaigre fort se trouvent au-dessus des chambres de vinaigre, au premier étage du bâtiment. Quant aux réservoirs qui doivent recueillir le vinaigre tout préparé, sortant des tonneaux, ils sont placés dans les caves, au-dessous des chambres.

Le transport, de la cave au premier étage, du vinaigre, de l'eau et de l'alcool nécessaires pour la nourriture des tonneaux se faisait d'abord dans des baquets ; aujourd'hui, il a lieu au moyen d'une pompe en verre et en caoutchouc, manœuvrée par les deux ouvriers mentionnés ci-dessus ; actuellement, les propriétaires de la fabrique cherchent à remplacer le travail manuel par l'emploi de la vapeur, dont ils ont un grand excès à leur disposition.

Toute la fabrication est ainsi conduite par *une seule* personne, le cuvier, dont on aurait aussi besoin, sans cela, pour maintenir en bon état les cercles des tonneaux et pour la préparation des tonneaux destinés à l'expédition de l'acétate de plomb.

Certes, l'économie de main-d'œuvre est ici aussi grande que possible, et on a de plus l'avantage d'une certitude plus grande ; car, en constatant le bon état de l'appareil distributeur, l'inspecteur de la fabrique a une garantie infiniment plus sûre que les tonneaux sont servis avec régularité, que celle que peuvent présenter les affirmations des ouvriers et la force du vinaigre écoulé au même instant, dans lequel une altération ne commence à se manifester que lorsque l'intérieur du tonneau est déjà fortement endommagé.

La distribution automatique a lieu de la manière suivante : une cuvette de 6 à 10 litres de capacité est munie d'un siphon en verre ; la grande branche traverse la cuvette et la petite a son ouverture très-près du fond. Du conduit principal, venant du premier étage, se détache un tube latéral qui débouche dans la cuvette et y amène le liquide à distribuer. Lorsque le niveau arrive à la hauteur de la courbure du siphon, la cuvette se vide et le liquide, aspiré par le siphon, est transversé dans la *roue d'arrosage ;* celle-ci n'est autre chose qu'une sorte de tourniquet hydraulique, lequel, en tournant rapidement autour de son centre, distribue très-uniformément le liquide sous la forme d'une pluie fine sur la surface du tonneau.

L'arrivée du liquide dans la cuvette peut être réglée de manière que les distributions soient faites toutes les demi-heures, toutes les heures ou toutes les deux heures.

L'écoulement par le fond des tonneaux est continue et non périodique, comme cela a encore lieu dans beaucoup de fabriques. Le liquide de tous les générateurs se rend dans des tuyaux concourants qui le conduisent dans le réservoir placé dans la cave.

Le chauffage et la ventilation se font, comme nous l'avons déjà dit, au moyen d'un calorifère. Cet appareil est placé dans la cave, près d'un plan incliné qui relie la cave avec le niveau du rez-de-chaussée. L'air arrivant sur ce plan incliné est aspiré par le calorifère et transmis dans les chambres de fabrication par des ouvertures pratiquées près du plancher. En vertu de la température plus élevée des chambres, puisqu'en été cette élévation de température doit être évitée, par la communication des canaux supérieurs de la ventilation avec la cheminée de la fabrique, on produit même sans le chauffage du calorifère un courant d'air très-vif.

Cette organisation de la fabrique permet de modifier à volonté le mode de traitement des tonneaux. On peut les faire fonctionner isolément ou en systèmes. On peut, dans certaines limites naturellement, laisser couler du liquide acidifiable pendant longtemps et faire ensuite des additions de vinaigre correspondantes. On n'aurait jamais de changements à chaque addition comme dans la fabrication à la main. L'auteur laisse, sans inconvénient, couler pendant six heures du liquide acétifiable, et ensuite il verse, pendant dix à douze heures du vinaigre écoulé des tonneaux, pas au même instant bien entendu.

La quantité de vinaigre et de liquide acidifiable, qui doit être versée chaque fois dans les tonneaux, est réglée facilement au moyen d'une disposition particulière placée dans les cuves mêmes, mais dont la description ne saurait trouver place ici.

LEÇONS SUR LA FABRICATION DE LA BIÈRE

CONSIDÉRÉE

AU POINT DE VUE CHIMIQUE.

Faites à la Société des arts, de Londres, par le docteur J. Graham.

I

L'art du brasseur est incontestablement d'origine très-ancienne, car il suffit d'étudier attentivement les coutumes de l'humanité, sous tous les climats et dans tous les âges, pour avoir la preuve que l'homme a toujours eu un goût prononcé pour les boissons fermentées. L'emploi de ces liquides pour stimuler au besoin les forces corporelles a été généralement pratiqué comme une nécessité chez toutes les races humaines, et c'est là un fait qui me paraît digne d'être opposé aux détracteurs de ces adjuvants artificiels, car si leur usage, je ne dis pas leur abus, était absolument pernicieux, il serait impossible d'expliquer l'universalité de cet art de la fermentation que l'on trouve pratiqué chez tous les peuples, même chez ceux qui étaient au plus bas degré de civilisation.

L'usage des boissons fermentées, produites par la fermentation spontanée de céréales brassées, remonte à des temps si reculés qu'il n'est pas possible d'en fixer chronologiquement l'origine. Cependant, lorsqu'on arrive à des époques marquées par un plus grand développement des arts, et surtout à celle où l'on connaissait l'écriture, on ne tarde pas à trouver la preuve de l'usage de ces liquides parmi les peuples anciens. Ainsi, Osiris (1960 avant J.-C.) passe pour avoir enseigné l'emploi de l'extrait fermenté d'orge aux habitants des contrées qui ne jouissaient pas de la vigne; et, quoique la tradition égyptienne soit excessivement vague à ce sujet, l'on sait pourtant que Peluse, ville située à l'embouchure du Nil, était renommée, longtemps avant l'ère chrétienne, pour l'excellence de son vin d'orge.

Les Grecs, qui ont emprunté la plus grande partie de leur civilisation à ces peuples si remarquables d'Égypte, apprirent d'eux la fermentation artificielle, — en fait, la fabrication de la bière, — à une époque très-primitive. Il est fait mention, par exemple, dans les écrits d'Archilocus, poète satyrique de Paros, qui vivait 630 ans environ avant J.-C., que les Grecs de son temps connaissaient déjà cette fabrication. D'autre part, Eschyle (470 ans avant J.-C.), Sophocle (420 ans avant J.-C.) et Théophraste (300 ans avant J.-C.) nous apprennent que les Grecs buvaient du vin d'orge ou bière — leur *zython* — dans leurs repas de tous les jours aussi bien que dans leurs banquets solennels.

Les Romains faisaient déjà usage, à des temps très-rapprochés de leur origine, de bière — *cervoise* — préparée avec de l'orge, du blé et autres céréales.

Tacite, dans son immortel ouvrage *Sur les mœurs et coutumes des Germains*, mentionne la passion de ces peuplades pour leur bière, alors déjà excellente; passion, soit dit en passant, qui, de nos jours, est loin d'avoir faibli chez leurs descendants.

Pline rapporte que, même de son temps, on se servait de presque toutes les sortes de céréales, dans une contrée ou dans une autre, pour la préparation de la bière ou vin de céréales.

Les anciens Gaulois, les Bretons et les Scandinaves, d'après les premiers documents authentiques relatifs à ces peuples, faisaient usage de bière dans toutes leurs grandes assemblées.

Il paraîtrait que, dès le principe, on s'est servi d'une substance aromatique quelconque pour donner un parfum à la bière. Les gens du Nord employaient des châtaignes grillées pour colorer et parfumer leur *ales;* et ce n'est que vers la fin du XIe siècle qu'on découvrit, en Allemagne, la valeur du houblon comme agent aromatique et conservateur. On peut donc dire que c'est du jour de cette découverte que date l'origine de la bière proprement dite.

Les peuples d'Allemagne acquirent bientôt une supériorité marquée dans l'art de fabriquer la bière, et déjà, vers le XVIe siècle, la bière *houblonnée* de ces pays était largement exportée

dans les contrées étrangères qui avaient le goût de cette boisson. Ce commerce d'exportation devint même très-considérable vers le milieu du XVIe siècle, car Rostock et Lubeck expédiaient annuellement en Angleterre 800,000 barils de bière, ce qui était un chiffre vraiment énorme pour cette époque. Mais, en nous envoyant leur bière, les Allemands nous envoyèrent aussi, malheureusement pour leur commerce, le houblon et la méthode pour le cultiver, et, comme dit le vieux distique :

Houblon, réformation, dindes, carpes et bière
La même année vinrent en Angleterre.

Le poète entend parler ici de *bière* et non pas d'*ale* (liquide non houblonné) qui a été, pendant des siècles, la boisson nationale des Anglais et de nos ancêtres du Nord. De ce jour, l'exportation allemande n'exista plus et l'Angleterre ne tarda pas à exceller dans la fabrication de bières de qualité supérieure et de parfaite conservation.

De cette revue historique, que nous ne pousserons pas plus loin, il ressort la preuve chimique de trois modes principaux de fabrication de la bière, savoir :

1° Fabrication de la bière avec du grain cru, analogue à celle du *kwas* des Russes, fait avec du seigle écrasé et fermenté à la température ordinaire.

2° Préparation de la bière avec du grain germé. Cette méthode, dont la découverte est attribuée, à tort ou à raison, à Osiris, était incontestablement connue des premiers Égyptiens; elle est devenue aujourd'hui presque universelle.

3° Emploi d'un mélange d'orges ou autres grains germés et de grains crus, que l'on dit avoir été découvert 1200 ans avant J.-C. par le personnage mythique Gambrinus, roi des Flandres (Jean Ier, duc de Brabant, régna de 1261 à 1294, et *Jan primus* est évidemment l'origine de Gambrinus).

Les brasseurs des Flandres modernes font encore usage de cette méthode mixte de fabrication; ils emploient l'orge maltée et la mêlent à du blé, orge, avoine et autres céréales qui n'ont pas subi l'opération du maltage. Il est intéressant de remarquer que les Chinois se servent depuis fort longtemps de ce système pour préparer leurs moûts qu'ils aromatisent et font fermenter sous terre.

Ce rapide examen historique nous fait voir que les deux découvertes de la plus grande valeur consistent, sans contredit, dans l'emploi du grain germé inventé par les anciens Égyptiens, et dans celui du houblon trouvé par les Allemands du moyen-âge. Ces deux découvertes sont non-seulement importantes au point de vue de l'arôme de la bière, mais encore au point de vue de sa bonne qualité et de sa conservation; elles constituent les deux perfectionnements saillants obtenus par une pratique empirique, et ont encore aujourd'hui, comme autrefois, la plus grande importance dans l'art du brasseur. Je reviendrai plus tard sur ces deux points.

Avant d'abandonner cette partie de notre sujet, je signalerai le développement énorme qu'a pris aujourd'hui, en Angleterre, la fabrication de la bière. Pour en citer un exemple, je ferai remarquer qu'à Burton seulement on emploie annuellement plus de 6 millions de kilogrammes de malt, et que cette consommation augmente rapidement tous les jours, par suite de l'extension du commerce des bières pâles et amères. L'on doit fabriquer aujourd'hui, à Burton seulement, plus de 2 millions de barils de bière. Dans le Royaume-Uni, la consommation du malt s'élève environ à 85 millions de kilogrammes, qui représentent 25 à 30 millions de barils de bière consommés dans le pays ou exportés à l'étranger.

Et maintenant, quand on songe aux énormes capitaux employés dans les trois ou quatre mille brasseries, grandes ou petites, qui existent en Angleterre, ou dans les diverses industries qui touchent à cette fabrication, aux sommes énormes qui sont engagées dans le commerce de détail et aux revenus considérables qu'elles donnent au pays; quand on considère, enfin, les effets de l'usage et de l'abus de cette boisson sur la santé publique, on est obligé de reconnaître toute l'importance de cette industrie dans notre existence nationale, et de donner raison à la Société des arts d'en faire l'objet de ses études.

La science et la pratique sont deux sœurs dont le secours uni est indispensable pour amener des progrès sûrs et rapides. Jusqu'à nos jours, la science avait peu fait pour l'industrie

de la bière; cette fabrication avait suivi des méthodes empiriques, résultant d'observations pratiques ou de procédés traditionnels qui constituaient uniquement le manuel du brasseur. Si la pratique expérimentale a pu réussir toute seule à produire nos excellentes bières, il est évident que l'aide de la science doit fournir au brasseur les moyens d'améliorer les qualités de ses produits, et de traiter ses matières premières avec discernement et économie. La voie est déjà ouverte et nous devons signaler à ce sujet, avec la plus grande reconnaissance, les noms de quelques savants étrangers, ceux de Mulder, Berthelot, Payen et autres, et surtout celui de Pasteur dont les remarquables études sur les phénomènes de la fermentation promettent d'apporter, dans la fabrication de la bière, des progrès analogues à ceux qu'ont produits les travaux de Liebig en agriculture.

Après ces observations, j'entre dans le cœur de mon sujet. Pour étudier avec avantage les changements qui s'opèrent dans les diverses phases de la fabrication de la bière. il est nécessaire de faire connaître préalablement les propriétés chimiques des principales matières qui entrent dans la formation de ce produit.

Ces matières sont heureusement peu nombreuses; ce sont, principalement : la cellulose, l'amidon, la dextrine, la glucose et certains corps azotés ou albuminoïdes. Toutes ces substances sont organiques, c'est-à-dire tirées de corps organisés. En outre, nous aurons à nous occuper de quelques produits d'origine minérale qui se trouvent dans l'eau et dans diverses matieres employées par les brasseurs, et enfin des propriétés du houblon dont l'étude est de la plus haute importance.

J'ai l'intention de faire, le plus clairement et le plus simplement possible, un cours de chimie appliqué à l'art du brasseur; j'exposerai donc les principes scientifiques, en ayant soin d'éviter toutes les discussions de recettes qui sont, le plus souvent, d'une application fort limitée. Quant aux substances que je vais étudier, je suivrai la marche suivante : je parlerai d'abord de leur origine, secondement de leur mode de préparation, et enfin des moyens chimiques propres à les reconnaître.

Voici la cellulose, l'amidon et la dextrine qui sont représentées ici par de la fibre ligneuse, de la fécule amylacée et de la gomme anglaise (dextrine). Les formules chimiques propres a tous ces corps indiquent qu'ils se composent tous de carbone (ou charbon), d'hydrogène et d'oxygène; elles sont figurées par les équivalents C^6, H^{10}, O^5, pris n fois, parce qu'on ne connaît pas exactement le poids moléculaire de ces divers éléments. On a reconnu cependant que dans chaque 100 parties de cellulose, d'amidon et de dextrine, il existe la même quantité de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Voici deux substances appelées *sucre de canne* et *sucre de raisin* ou *glucose*, qui n'ont pas tout à fait la même composition; ce dernier produit diffère, en effet, du précédent, non pas en ce qu'il contient plus d'eau, car il n'y en a ni dans l'un ni dans l'autre, mais parce que les éléments de l'eau, hydrogène et oxygène, s'y trouvent en plus forte proportion.

1° *Cellulose.* — La cellulose, ou fibre ligneuse, forme la trame solide du tissu de toutes les plantes. Un morceau de bois ordinaire se compose essentiellement de cellulose. Dans les jeunes végétaux, lorsqu'ils commencent à se développer, il se forme des cellules par l'action des corps albuminoïdes et les parois de ces cellules consistent surtout en cellulose. Avec le temps, ces cellules ainsi formées s'imprègnent de matière incrustante, telle que résine, gomme et autres substances, d'où il suit que du bois ordinaire ou de la sciure de bois n'offrent pas un exemple de cellulose absolument pure, mais de cellulose mêlée à des corps étrangers. La cellulose se trouve quelquefois dans un état d'agrégation tel que ces tissus sont durs à tailler : le noyau de la datte, connu sous le nom d'*ivoire végétal*, et le périsperme de plusieurs autres fruits en fournissent des exemples. Dans la cellule de la levûre naissante qui est en voie de se développer, la cellulose se forme graduellement de la dextrine contenue dans les moûts. Pour obtenir de la cellulose pure, on prend du papier blanc ordinaire, non collé, ou de la bourre de coton, préférablement à de la sciure de bois où à du bois pour les raisons déjà expliquées; on traite d'abord la substance choisie avec un alcali faible et, après un lavage soigneux, on la soumet de nouveau à cette même action, celle de l'acide chlorhydrique, par exemple; ces opérations donnent pour résultat le produit demandé dans un grand état de pureté. Cette cellulose est blanche et une fois et demie plus pesante que l'eau;

elle est insoluble dans l'alcool, dans l'eau et dans les huiles volatiles. Elle n'est altérée ni par l'humidité, ni par l'oxygène de l'air, et cependant chacun sait que la fibre ligneuse de toute provenance se décompose insensiblement. Si l'on met dans un flacon une certaine quantité de sciure de bois, et que l'on bouche ce flacon rempli en partie d'air, on remarque, après quelque temps, que cette sciure de bois a été décomposée par l'action de la matière albuminoïde qu'elle contient, qu'elle a absorbé l'oxygène de l'air et a formé de l'acide carbonique. Ce fait est très-important en ce qu'il nous explique la destruction partielle de la fibre ligneuse, dans les cuves de fermentation, dans les bacs de purification et dans les barils à bière, dont le bois poreux est toujours attaqué en partie par les moûts et par le liquide fabriqué. Cette circonstance a paru même assez grave à certains grands brasseurs pour leur faire abandonner les cuves de fermentation en bois. Or, voici comment on remédie à cet inconvénient. Vous avez sous les yeux une douve de tonneau en chêne, un morceau de bois plus épais faisant partie d'un bac de purification, et enfin trois petits morceaux de sapin. On a préparé ces objets de manière à les empêcher d'absorber les substances décomposantes et à prévenir la décomposition du bois lui-même. Pour cela, on a soumis graduellement ces morceaux de bois à une chaleur que l'on a poussée jusqu'à 150 degrés environ, et, après les avoir maintenus quelque temps à cette température, on les a plongés dans un vase contenant de la paraffine pure, parfaitement fluide, à une température de 150 à 160° centigrades. Lorsque l'air condensé dans le tissu ligneux, comme dans un morceau de charbon animal, s'est échappé, on retire les morceaux de bois du bain, et l'on peut s'en servir sans craindre qu'ils soient attaqués par aucune sorte de liquide. La paraffine, en effet, résiste non-seulement à l'action des acides concentrés, mais encore à celle des alcalis et de toutes les substances qui peuvent se trouver dans les moûts et dans les bières; étant insoluble, on n'a pas à craindre qu'elle leur communique aucune espèce de goût. Pour enlever les impuretés qui peuvent s'attacher à la surface de la paraffine et prévenir aussi l'acidulation des produits, on se sert de chlorure de chaux, que je préfère au bisulfite, parce que le premier de ces corps est un oxydant : il brûle, tandis que le second agit d'une manière opposée. Je signalerai, en passant, l'action bien connue de l'acide sulfurique sur la cellulose; on l'a appliquée à fabriquer ce qu'on appelle du *parchemin végétal*, qui n'est, comme on le sait, que du papier ordinaire trempé dans l'acide sulfurique étendu de la moitié de son volume d'eau. Ce papier parcheminé est aujourd'hui généralement en usage pour couvrir les pots de confitures, etc.

Le meilleur moyen de dissoudre la cellulose est d'employer une solution d'oxyde de cuivre dans l'ammoniaque. Pour préparer cette liqueur, il suffit de prendre du vitriol bleu (sulfate de cuivre) que l'on précipite avec un alcali, avec de la potasse, par exemple; on lave le précipité, qui n'est autre que de l'oxyde de cuivre hydraté, et on le fait dissoudre dans de l'ammoniaque avec laquelle il forme un cuprate d'ammoniaque. C'est dans ce liquide, aiguisé de quelques gouttes d'un acide, que l'on peut facilement faire dissoudre de la cellulose, celle du papier, du coton, etc. Il suffit de très-peu de temps pour que la désagrégation et la dissolution de la cellulose s'opèrent, et que cette matière trouble le liquide sous forme de petits flocons. C'est le moyen qu'on emploie généralement pour découvrir si la soie a été mélangée avec du coton ou avec du lin, car le produit animal, la soie, ne se dissout pas, contrairement à la cellulose.

Je passe maintenant à l'amidon, le membre le plus important de la série, parce qu'on tire de lui pratiquement tous les autres. On rencontre la matière amylacée dans le plus grand nombre des substances végétales, comme la graisse dans les animaux; elle se dépose, quand la plante est en pleine prospérité, pour servir plus tard à son alimentation lorsque viendront des conditions moins favorables ou des besoins plus grands de nourriture. On trouve l'amidon, ainsi emmagasiné pour l'avenir, dans les graines dites *albuminoïdes;* c'est celui qui entoure le germe. On le trouve aussi dans les cotylédons, dans les feuilles séminales du jeune embryon, dans la moelle, les bulbes, les tubercules, les rhyzomes et les racines des végétaux. Pour préparer l'amidon, on prend de la farine de riz ou de toute autre matière farineuse; on la mêle avec de l'eau et on laisse reposer le tout; en très-peu de temps, la fermentation se produit dans la solution et la débarrasse de toute la matière albumineuse qu'elle pouvait contenir. Le liquide devient acide, on le lave, et finalement l'on fait sécher l'amidon

insoluble sur des plaques. Un autre procédé, plus rapide, consiste à dissoudre la matière albuminoïde avec un alcali caustique, au lieu d'attendre les effets de la fermentation. Suivant les sortes de grains, les cellules d'amidon présentent des dimensions différentes : celles de la pomme de terre ont des dimensions assez considérables, 185 millièmes de millimètre, celles du sagou n'offrent que 70 millièmes de millimètre et celles du blé seulement 35 millièmes de millimètre. L'amidon chauffé à une température élevée se convertit en dextrine. Une longue ébullition agit sur cette substance d'une manière particulière. Son premier effet est de transformer l'amidon en un produit soluble, et ce point présente un certain intérêt pour les brasseurs, car s'ils ont opéré de manière à obtenir dans leurs moûts de l'amidon insoluble s'ajoutant à la substance amylacée soluble qui existe déjà, cette variété insoluble se convertit dans l'eau en variété soluble lorsque le moût est soumis à une autre ébullition. Je vous ferai comprendre plus tard l'inconvénient très-sérieux qui résulte de la présence d'amidon soluble dans les moûts bouillis, et je rappellerai qu'il est toujours facile de l'y découvrir rapidement au moyen du réactif bien connu, la teinture d'iode. Si l'on fait bouillir de l'amidon dans de l'acide minéral étendu, il se convertit en dextrine ou sucre. Ce moyen n'est pas le seul qu'on puisse employer pour transformer l'amidon en dextrine, on le fait ordinairement en soumettant cette substance à la torréfaction. L'amidon, chauffé à 160° centigrades environ, change insensiblement de structure et de propriétés chimiques, et lorsque l'expérience est suffisamment prolongée, il donne le produit que l'on désigne sous le nom de *gomme anglaise* (dextrine), qui d'ordinaire renferme de l'amidon inaltéré. Cette action n'est pas la seule que subisse la matière amylacée, il en est une autre encore que l'on a désignée sous le nom de *diastase*. Pour l'instant, je ferai seulement remarquer que dans l'opération du brassage les corps albuminoïdes solubles convertissent l'amidon, avant tout, en dextrine, et puis, dans une certaine proportion, en glucose. Nous reviendrons plus tard sur ce sujet.

Nous avons vu que l'action de l'iode sur les amidons solubles ou insolubles donne lieu à un précipité bleuâtre, il n'en est pas de même pour la dextrine pure. Or, comme il est très-important de pouvoir découvrir cette substance, j'en indiquerai rapidement le moyen facile. Voici de la dextrine ordinaire qui a été obtenue par l'action d'une température élevée sur l'amidon ; si elle est pure et dépourvue de substance amylacée, l'iode produira un précipité marron ou rougeâtre ; dans le cas contraire, celui-ci sera teinté d'un peu de bleu. C'est ce qui arrive, en effet, dans l'expérience que je mets sous vos yeux : la dextrine contenait encore de l'amidon. En résumé, chaque fois que le moût, éprouvé par la teinture d'iode, prendra une teinte plus foncée que le marron, on peut conclure qu'il contient de l'amidon, le bleu mêlé au rouge produisant une nuance plus sombre. Je n'ai pas besoin d'ajouter que le tannin ne précipite pas la dextrine. J'étudierai dans la suite l'importance de la dextrine dans la fabrication de la bière, par rapport à la fermentation lente qu'elle développe dans les cuves, et par rapport à la faculté qu'elle a de retenir l'acide carbonique et de produire un liquide gluant et mousseux.

Je crois que l'on emploie quelquefois dans la brasserie le sucre de canne, aussi en dirai-je quelques mots. Le sucre de canne se trouve dans la canne à sucre et dans la betterave ; traité par l'acide sulfurique, il entre en effervescence et ses éléments aqueux sont absorbés. L'acide n'agit pas de même sur la glucose, il ne la colore pas en noir. Le sucre de canne, soumis à l'action d'un fort alcali, de la potasse, n'est pas décoloré ; mais, en présence des acides minéraux étendus, il passe à l'état de sucre interverti (mélange de sucre incristallisable et de glucose), qui se compose, par parties égales, de glucose dextrogyre et de glucose lévogyre. Le sucre de canne n'est pas directement fermentescible, il doit d'abord être converti en cette variété sucrée dite *glucose*, par l'action des cellules de la levûre, et exige, par conséquent, pour accomplir une fermentation donnée, beaucoup plus de ferment que la glucose. Les sucres bruts contiennent toujours des matières albumineuses, et donnent lieu à de mauvaises fermentations, à cause de la grande quantité de ferments décomposants qu'ils contiennent. Il sera donc toujours préférable, quand les conditions commerciales le permettront, de ne pas employer cette sorte de sucre, et de faire usage des procédés basés sur la transformation et la précipitation de la matière amylacée.

J'arrive enfin à la glucose, aussi appelée *sucre de raisin*, parce que c'est de ce fruit qu'on

retire la plus grande quantité de cette substance. La glucose est formée dans les plantes par l'action des corps albuminoïdes solubles ; les matières azotées solubles agissent sur le sucre de canne, sur la dextrine, sur l'amidon, et même, dans certains cas, je n'ai aucun doute à ce sujet, sur la cellulose elle-même. On la trouve non-seulement dans le raisin ordinaire, mais aussi dans le miel, presque exclusivement composé de glucose, et dans la plupart des fruits, où elle est souvent associée au sucre de canne. On la retire du miel en soumettant celui-ci à une forte pression pour en faire sortir les sucres intervertis, et en faisant digérer le résidu dans de l'alcool. L'opération, répétée plusieurs fois, donne pour résultat de la glucose assez pure. On produit cette substance sur une grande échelle en faisant réagir l'acide sulfurique sur l'amidon hydraté à chaud ; celui-ci est converti en glucose. Voici des échantillons d'une matière qui est connue chez les brasseurs sous le nom de *saccharine*, et qui est fabriquée par quelques Compagnies. J'ai suivi le procédé de fabrication de cette *saccharine*, du commencement à la fin, et je l'ai trouvé fort intéressant comme chimiste, parce qu'il m'a fait voir que le praticien était parvenu à traiter l'amidon mieux que je n'aurais pu le faire dans les conditions de pression atmosphérique ordinaire. On emploie du riz finement broyé et on le délaie dans de l'eau contenant 1 pour 100 d'acide sulfurique. Certains industriels se servent de toute autre forme d'amidon, excepté cependant de fécule de pomme de terre, ou d'autres fécules inférieures du même genre, parce que ces substances sont difficilement débarrassées des huiles essentielles de mauvaise odeur qu'elles contiennent. Cet amidon, délayé dans de l'eau renfermant 1 pour 100 d'acide sulfurique, est versé dans un digesteur relié à une chaudière à haute pression ; dès qu'on a fini de charger le digesteur, on y fait arriver la vapeur d'eau et, dans très-peu de temps, la pression se trouve être aussi élevée dans celui-ci que dans le bouilleur. Au bout de deux ou trois minutes, la pression s'élève de 3 à 5 kilogrammes par centimètre carré, et cette circonstance explique la petite quantité d'acide sulfurique employée et le peu de temps qu'il faut, dix minutes à peu près, pour opérer la conversion de l'amidon en glucose. On essaie le liquide pour vérifier si la réaction a été complète et s'il ne reste plus d'amidon ; l'on ne cesse l'opération que lorsque le liquide, traité par une petite quantité de carbonate de chaux et filtré, ne se colore plus par la teinture d'iode en bleu ou en rouge ; on est alors certain qu'il n'existe plus de dextrine ni de matière amylacée dans la liqueur, et que tout l'amidon a été converti en glucose. Dans le laboratoire, à la pression atmosphérique ordinaire, cette opération demanderait au moins quatre ou cinq heures ; cette méthode offre encore l'avantage de laisser échapper à volonté la vapeur contenue dans le digesteur, et de se débarrasser ainsi de toutes les huiles hydrocarbonées de mauvaise odeur. L'opération terminée, on verse le sirop dans un vase où l'on procède à la saturation de l'acide sulfurique qu'il contient par le carbonate de chaux ; il se forme un précipité insoluble qui est du sulfate de chaux. Il ne reste plus qu'à le décolorer plus ou moins avec du charbon animal, et l'on obtient, suivant la quantité employée de cette matière décolorante, des sirops blancs, ambrés ou bruns.

On peut préparer ainsi de la glucose non-seulement avec de l'amidon, mais encore avec de la toile de lin, du papier et de la sciure de bois. Un jour, peut-être, les Norwégiens, qui fabriquent déjà des bières excellentes, trouveront-ils une méthode économique et rapide pour exécuter industriellement les opérations dispendieuses de laboratoire, et préparer de la glucose avec leurs milliers de tonnes de sciure de bois qui n'ont actuellement aucune valeur dans leur pays. Ce résultat serait du plus grand intérêt et assurerait des bénéfices commerciaux d'une importance considérable. Chez deux Compagnies anglaises, on prépare la glucose avec le sucre de canne, en le convertissant, par l'action de l'acide sulfurique étendu, en glucose dextrogyre et en glucose lévogyre. Je ne connais pas les raisons qui ont fait choisir ce procédé, mais je sais qu'on produit ainsi d'énormes quantités de glucose.

L'acide sulfurique n'a pas d'action sur la glucose, tandis qu'il en a une très-énergique sur le sucre de canne. D'autre part, la potasse agit sur la glucose et n'a aucun effet sur le sucre de canne. Ce sont donc là des moyens de reconnaître ces diverses substances. Un autre procédé excellent pour découvrir la présence de la glucose dans un échantillon de sucre de canne, c'est d'employer le nitrate de cobalt. Si ce réactif est mêlé avec de la glucose ou du sucre de canne contenant de la glucose, la liqueur ne donne pas de précipité par la potasse ;

tandis qu'il s'en forme un s'il n'y a pas de glucose. Il n'est pas facile d'obtenir du sucre de canne pur, parce que le meilleur contient toujours du sucre interverti ; mais en opérant avec des précautions particulières, au moyen de l'eau ou de l'alcool, on arrive à se procurer du sucre qui ne s'oppose pas à la précipitation du cobalt. Toutefois, la liqueur d'épreuve par excellence est celle de Fehling. Voici l'action de ce liquide bleu sur le sucre de canne. C'est une solution aqueuse de vitriol bleu, à laquelle on a ajouté de l'acide tartrique et puis de la potasse en excès. L'oxyde de cuivre n'est pas précipité, quoique la liqueur soit très-alcaline, parce que la présence de l'acide empêche la précipitation de l'oxyde hydraté par l'alcali. Si l'on met dans cette solution du sucre de canne pur, on n'y remarquera aucun changement, elle restera parfaitement claire et limpide. Mais si je mêle à cette solution de sulfate de cuivre additionnée de potasse et d'acide tartrique une certaine quantité de glucose dissoute, il s'y formera immédiatement un précipité qui est dû à la formation d'un sous-oxyde de cuivre, résultant de l'action de la glucose sur certains oxydes métalliques. Ce précipité, chauffé, prend une couleur d'un rouge vif.

Je dirai quelques mots sur les matières albuminoïdes, afin de mieux faire comprendre l'opération du *maltage* dont nous parlerons dans la prochaine leçon. Les matières albuminoïdes d'origine végétale ou animale contiennent toutes du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène, et ressemblent par conséquent, sous ce rapport de composition, aux autres substances dont je vous ai entretenu. Elles en diffèrent, toutefois, en ce qu'elles contiennent de l'azote dans la proportion de 15 à 16 pour 100. Outre l'azote, on y trouve aussi (dans le blanc d'œuf, par exemple, qui est de l'albumine pure) 1 1/2 à 2 pour 100 de soufre. Lorsqu'on pétrit de la farine de blé avec de l'eau, on s'aperçoit que la matière amylacée se sépare graduellement, et qu'il reste une masse pâteuse et consistante. Cette pâte a reçu le nom de *gluten brut*. Cette substance est insoluble dans l'eau ; elle peut se diviser en deux sortes de matières albuminoïdes : l'une, soluble dans l'alcool, est appelée *glutine*, pour la distinguer du mélange désigné sous le nom de *gluten*, et l'autre, insoluble dans l'alcool, constitue la *fibrine végétale*. Dans tout pétrissage, une petite quantité de matière albumineuse est dissoute, et, si l'on prend le liquide qui a servi à l'opération, on obtiendra par l'ébullition, comme dans les moûts, un précipité partiel. Alors même qu'il est possible de précipiter une petite portion de cette matière albuminoïde au moyen de l'acide acétique, il en reste encore une certaine quantité qui n'est précipitée ni par la chaleur, ni par l'acide acétique, à moins qu'on n'ait neutralisé la liqueur préalablement avec un alcali ; dans ce cas, le précipité se forme assez rapidement. Enfin, il existe encore une autre variété qui n'est pas précipitée par la chaleur, mais qui l'est par l'acide nitrique. Que sont ces substances, quelles sont leurs conditions particulières? nous l'ignorons. Nous ne connaissons pas leur composition moléculaire, car il est très-difficile de les avoir pures, et lorsqu'un chimiste ne peut pas obtenir un corps à l'état de pureté, il lui est impossible d'en fixer la formule élémentaire. Ainsi donc, en vous apprenant que la farine de blé donne non-seulement de l'amidon, mais encore de la matière albumineuse insoluble, plus de la matière albumineuse soluble, j'ai fixé votre attention sur les points les plus importants que je voulais vous faire connaître. Si l'on délaie de la farine de blé dans de l'eau froide, et que l'on garde ce mélange pendant un certain temps à la température d'environ 60° C., on y remarque une suite de changements graduels ; et si l'on filtre le liquide, on s'aperçoit qu'il y a eu formation de dextrine et de sucre. J'avais oublié de dire que l'alcool, comme la teinture d'iode, peut être employé pour dévoiler la dextrine au moyen de la teinte marron qu'il produit. L'alcool précipite la dextrine, quoique celle-ci soit soluble dans l'eau ; et si l'on obtient ainsi un précipité demi-transparent, on reconnaîtra qu'il y a eu production de dextrine par la seule action des matières albuminoïdes sur la farine même, et sans avoir recours à la diastase. On peut démontrer aussi que le sucre est formé tout naturellement ; pour cela, on se sert de la solution alcaline de cuivre ; si l'on obtient un précipité rouge, on a la preuve certaine que les matières albuminoïdes solubles pourront convertir la matière amylacée non seulement en dextrine, comme l'a montré la précipitation par l'alcool, mais encore en sucre. L'amidon n'est donc pas converti en sucre par la diastase obtenue du malt, mais il l'est aussi par l'action des corps albuminoïdes solubles qui se trouvent dans la farine de froment. On peut même dire d'une manière générale que cette propriété

est commune à tous les corps albuminoïdes solubles. Les glandes de la bouche, par exemple, sécrètent un liquide qui contient de l'albumine ; si on l'ajoute à une solution d'amidon, et qu'on traite celle-ci, après l'avoir filtrée, par la méthode de Trommer, on produit la réduction de l'oxyde de cuivre. Toutes ces observations ont pour but de démontrer que bien que Payen, Persoz et autres chimistes aient parlé de la diastase comme d'un produit réel, ayant seul la propriété particulière de convertir la matière amylacée en sucre, nous sommes loin d'admettre aujourd'hui l'existence de cette diastase et de lui reconnaître, au cas même où elle existerait, l'action spéciale qu'on lui attribue. Cette action est due à la matière albuminoïde soluble, et je le prouve par un exemple. Si l'on délaie de la farine de froment dans de l'eau froide, qu'on porte graduellement le mélange à 60° C., on obtient, après avoir filtré, de la dextrine, comme le prouve le précipité par l'alcool, et de plus du sucre que l'on révèle avec la solution cuivreuse de Fehling. La salive dont nous avons déjà parlé n'est pas la seule sécrétion animale qui produise le même changement dans la matière amylacée, il en est de même de la bile, du suc pancréatique, etc. Nous verrons plus tard, lorsque nous traiterons du brassage, l'importance de ce principe général, à savoir que la plus grande partie des substances albuminoïdes solubles agissent sur l'amidon, et que cet effet n'est pas dû uniquement à la diastase.

Le tannin, comme vous le savez, forme un précipité blanc avec l'albumine soluble. Le tannin du houblon, par exemple, précipite une partie de la matière albuminoïde des moûts, mais non pas toute. Le meilleur moyen de découvrir la présence des substances albuminoïdes dans un liquide est le suivant : s'il s'agit d'un moût, par exemple, ajoutez y une petite quantité d'acide acétique (fort vinaigre), puis quelques gouttes d'une solution de prussiate jaune de potasse ; si le moût contient de l'albumine, il se formera un précipité jaune. Cette réaction est extrêmement sensible et fournit le moyen de découvrir des quantités excessivement faibles de matières albuminoïdes. Je reviendrai, dans la prochaine leçon, sur quelques points que je n'ai pu que signaler, notamment sur les changements produits par l'action des corps albuminoïdes sur l'amidon, sous l'influence de la chaleur et de l'humidité, ce qui nous fera reconnaître, quand nous étudierons la nature de la germination du grain, que l'opération se fait par la conversion de l'amidon insoluble en dextrine soluble et en sucre.

(*La suite à la prochaine livraison.*)

TOXICOLOGIE.

Recherche de l'acide prussique.

Par M. Henry Struve.

Le 23 octobre 1869, N. N., commis de magasin, fut trouvé mort dans son lit. Il s'était rendu le matin à son comptoir, et rien n'indiquait un empoisonnement. Près de son lit se trouvait une tasse dans laquelle il y avait eu du café. L'autopsie qui fut faite le lendemain à trois heures de l'après-midi ne produisit rien de particulier.

Cependant diverses rumeurs ayant mis sur la voie d'un empoisonnement par l'acide prussique, le juge d'instruction fit prendre sur le corps diverses parties molles telles que l'estomac, le foie et du sang pour y rechercher cet acide, et cette analyse me fut confiée, en présence d'une commission spéciale.

Elle ne put être commencée que le 1er novembre, huit jours après la mort. On réserva d'abord à cet effet un vase rempli de sang ; c'est là surtout, d'après les expériences de Buchner, que l'on devait retrouver les traces du poison.

Le sang était liquide, cramoisi foncé, contenait des caillots fibrineux et répandait une forte odeur de putréfaction. 6 grammes de ce sang furent mélangés dans une cornue avec 20 centimètres cubes d'eau et quelques gouttes d'acide tartrique, jusqu'à réaction acide, puis soumis à la distillation jusqu'à ce que l'on eût recueilli 5 centimètres cubes d'un liquide incolore, acide et d'une odeur pénétrante.

La liqueur distillée fut partagée en deux parties. La première partie fut additionnée de quelques gouttes de sulfure d'ammonium et évaporée au bain-marie presque jusqu'à siccité ; on ajouta alors quelques gouttes d'eau, on acidula par l'acide chlorhydrique, et l'on essaya le sulfocyanogène avec une solution étendue de perchlorure de fer. La réaction rouge connue apparut immédiatement de la manière la plus nette, en sorte qu'il ne pouvait rester aucun doute sur la présence de l'acide prussique dans le sang.

La seconde moitié du produit de la distillation fut mélangée avec une solution étendue de potasse, évaporée au bain-marie, puis additionnée de quelques gouttes d'une solution étendue de sulfate de fer. Le liquide fut alors agité quelques instants avec le précipité, puis on y ajouta de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction légèrement acide. La liqueur ainsi obtenue présentait une couleur jaune faible, et même, par un repos prolongé, elle ne précipitait pas de bleu de Prusse. Le résultat de ce second essai fut donc entièrement négatif.

Le 3 novembre fut analysé le contenu de l'estomac. C'était une masse pâteuse, de couleur chocolat, d'une odeur prononcée de putréfaction et de réaction acide. 88 grammes de ce liquide furent distillés, avec addition de quelques gouttes d'acide tartrique. La liqueur distillée était incolore et acide; soumise aux mêmes essais que le sang, elle donna les mêmes résultats.

On soumit alors à la distillation 46 grammes du liquide contenu dans le verre où se trouvaient le foie, les reins, l'estomac, l'intestin grêle et le gros intestin. Cette masse de sang présentait une réaction faiblement acide, répandait une forte odeur de putréfaction et fournissait par distillation un liquide incolore, acide, donnant, comme plus haut, la réaction du sulfocyanogène.

Il me parut que, par ces trois essais, j'avais réellement démontré la présence de traces d'acide prussique, sous forme d'acide sulfocyanhydrique et j'en conclus que N. N. avait été empoisonné soit par l'acide prussique, soit par le cyanure de potassium.

La commission fut de cet avis. L'instruction judiciaire démontra plus tard que N. N. s'était empoisonné lui-même par le cyanure de potassium.

Ces résultats me conduisirent aux considérations et expériences que je vais rapporter.

On sait que la salive de l'homme renferme toujours une quantité insignifiante de sulfocyanure de potassium dont le rôle physiologique n'est pas encore connu. Il suffit, pour démontrer la présence de ce corps, d'aciduler légèrement la salive par l'acide chlorhydrique et de produire la réaction comme par le perchlorure de fer. Cette réaction est plus nette encore lorsqu'on ajoute de l'acide tartrique à la salive et qu'on distille. La liqueur évaporée avec précaution, après addition d'ammoniaque, donne la réaction caractéristique avec le perchlorure de fer.

Poursuivons nos conclusions. La présence constante du sulfcoyanogène dans le sang nous autorise à conclure que ce composé doit se trouver aussi dans les liquides sécrétés par l'estomac et être entraîné dans la circulation. S'il en est ainsi, on trouvera également dans le sang des combinaisons de sulfocyanogène.

Il fallait, pour décider la question, des expériences directes. M. le docteur Kleber, alors directeur de l'hôpital de cette ville, voulut bien me prêter son concours; à cet effet, et il me fut possible de faire quatre expériences sur ce sujet. Comme il s'agissait, avant tout, de préciser la présence ou l'absence des combinaisons du sulfocyanogène, on n'apporta pas une grande attention à l'origine du sang qui fut soumis à cet essai.

Première expérience. — 84 grammes de sang furent additionnés de 10 centimètres cubes d'une solution d'acide tartrique (un dixième) et de 50 centimètres cubes d'eau, puis distillés d'abord à une douce chaleur, et plus tard à l'ébullition. Le liquide distillé avait une réaction acide et répandait une forte odeur d'acide butyrique; il fut évaporé, après addition d'ammoniaque. Le résidu était insignifiant, il fut impossible d'y découvrir la présence du sulfocyanogène.

Deuxième expérience. — 50 grammes de sang furent distillés après addition de 10 centimètres cubes d'acide tartrique et 60 centimètres cubes d'eau. Le liquide distillé, incolore et de réaction acide, répandait une odeur particulière de bouillon et de foie rôti. Ce liquide fut distillé dans une petite cornue sur le carbonate de baryte ; le liquide ainsi obtenu avait

encore conservé la même odeur; il ne donna aucune des réactions du sulfocyanogène; le résidu ne contenait pas non plus de sulfocyanogène, mais il présentait de la manière la plus nette les réactions caractéristiques de l'acide butyrique à l'exclusion de l'acide formique.

Troisième expérience. — 100 grammes de sang furent essayés comme plus haut. Même résultat négatif.

Quatrième expérience. — 72 grammes de sang provenant du foie donnèrent à la distillation un liquide acide contenant des traces de sulfocyanogène.

On fit une expérience contradictoire en distillant 69 grammes du liquide de la bile humaine. On ne trouva pas de bile dans le liquide incolore obtenu par distillation.

Quelque faible qu'ait été le nombre des essais, l'un deux, comme on l'a vu, avait permis de caractériser, de la manière la plus évidente, le sulfocyanogène dans le liquide distillé. Ce fait mérite d'être pris en considération; il me conduisit, dès lors, aux conclusions suivantes :

Lorsque, dans les essais de chimie légale, on a à rechercher l'acide prussique, il ne faut jamais négliger de faire deux essais parallèles pour rechercher le sulfocyanogène dans le liquide distillé. Dans le premier essai, on évapore une partie de ce liquide, après addition de quelques gouttes de sulfure d'ammonium étendu, et l'on essaie le résidu par la réaction connue du perchlorure de fer. L'autre moitié du liquide distillé est évaporée après addition d'ammoniaque, et le résidu essayé comme plus haut. Si, dans un premier essai, le liquide se colore en rouge, la seconde solution restant incolore, on peut avoir la certitude de la présence de l'acide prussique dans le sang.

On pourrait faire observer à ce propos qu'il ne faut pas, dans ces recherches, se borner à la réaction du sulfocyanogène, mais qu'il faut toujours la confirmer par celle du bleu de Prusse. La remarque est juste, et cet essai doit toujours être exécuté quand il est possible; cependant il ne faut pas perdre de vue que cette réaction est loin d'être aussi sensible que celle qui repose sur la formation du sulfocyanure de fer. On fit, pour éclaircir ce point, les deux expériences qui suivent :

Première expérience. — 200 centimètres cubes d'eau contenant $0^{gr}.00199$ d'acide prussique furent distillés après addition de 8 centimètres cubes d'acide tartrique (un dixième.) Les premières parties du liquide distillé précipitèrent immédiatement par la solution d'argent, mais la réaction n'eut plus lieu lorsque 30 centimètres cubes furent passés à la distillation. Avec les 15 centimètres cubes qui passèrent ensuite, on fit les deux essais suivants : La première moitié de la solution fut évaporée, après addition de sulfure d'ammonium, puis essayée par le perchlorure de fer. Il se produisit immédiatement une forte réaction. La seconde moitié du liquide distillé fut traitée comme il a été dit plus haut pour obtenir du bleu de Prusse. Le résultat fut négatif.

Deuxième expérience. — On versa dans 150 centimètres cubes d'eau 10 gouttes d'une solution de cyanure de potassium, en sorte que chaque centimètre cube ne contenait pas plus de $0^{gr}.0000133$ d'acide prussique. 10 centimètres cubes de cette solution présentèrent d'une manière très-nette la réaction du sulfocyanogène et 10 autres centimètres cubes, essayés par la réaction du bleu de Prusse, ne donnèrent aucun résultat.

Ces deux expériences démontrent donc que la première de ces réactions est beaucoup plus sensible que la seconde.

Avant de poursuivre ces expériences, je rapporterai encore un cas antérieur d'empoisonnement par le cyanure de potassium.

Le 20 septembre 1867, le photographe D....., à Erivan, s'empoisonna, selon toute apparence, avec du cyanure de potassium, car on trouva près de son lit une tasse qui avait contenu du café, et dans laquelle se trouvait encore un morceau de cyanure.

Les parties molles du cadavre ne furent envoyées à Tiflis qu'au mois de juin de l'année suivante pour y être examinées. Plus de huit mois s'étaient donc écoulés de l'empoisonnement à l'expertise légale, et comme ces matières n'avaient pas même été additionnées d'alcool, elles se trouvaient naturellement dans un état de putréfaction avancée. Toutefois, les experts n'en tentèrent pas moins la recherche de l'acide prussique. On distilla ces parties, après y avoir ajouté de l'acide tartrique. Le liquide obtenu par la distillation était acide, et il ne fut possible, par aucune réaction, d'y découvrir la présence de l'acide prussique. Mais comme le liquide

distillé avait une odeur particulière rappelant à la fois celle de l'acide butyrique et de l'acide formique, on fit plusieurs essais pour découvrir ces acides, et ce ne fut pas en vain. Les experts attribuèrent l'origine de l'acide formique à la décomposition du cyanure de potassium et conclurent que D..... s'était réellement empoisonné avec du cyanure de potassium.

A l'acte qui fut dressé et qui mentionnait cette expertise, fut adjointe une partie du liquide distillé, à l'aide duquel il me fut possible de contrôler ces recherches par plusieurs essais et de constater qu'il y avait réellement de l'acide formique.

Ce fait ayant été dûment constaté, on se demanda si l'acide formique provenait bien de la décomposition du cyanure de potassium ou s'il ne pouvait pas prendre naissance par l'effet de la putréfaction des matières animales.

Pour me former une opinion à cet égard, je fis l'essai suivant :

On mit dans un ballon de verre 300 grammes de chair, 400 centimètres cubes d'eau et 2^{gr}.378 de cyanure de potassium, et l'on abandonna le tout pendant dix-huit mois. Tous les caractères de la putréfaction, et surtout l'odeur infecte qui l'accompagne, se manifestèrent, et lorsqu'on distilla enfin une partie du liquide avec de l'acide tartrique, on trouva de l'acide prussique et de l'acide butyrique dans le produit de la distillation, mais d'acide formique, pas de traces.

Ce résultat était contraire aux conclusions de l'acte d'expertise.

A l'occasion de ces deux empoisonnements, la pensée me vint de faire encore quelques nouvelles expériences, mais je commencerai par examiner scrupuleusement les faits qui nous sont connus par les travaux des chimistes qui se sont spécialement occupés de ces questions.

Je crois qu'il ne sera pas hors de propos de passer en revue nos connaissances sur ce sujet. Nous aurons ainsi l'occasion d'en préciser les limites et de signaler ce qui reste encore à faire.

En 1853, Lehmann (1) a avancé qu'il n'y a ni acide ni cyanure quelconque dans l'organisme et que ces composés ne peuvent se former ni dans l'organisme ni en dehors de lui, par la décomposition spontanée de matières animales. Il n'y a d'autre exception que les faibles traces de sulfocyanure de potassium que l'on trouve constamment dans la salive, mais dont la proportion ne dépasse pas 0.0046 à 0.0089 pour 100.

En cette même année, Dugald Campbell (2) publia quelques observations sur la présence de l'acide formique dans différents liquides de l'économie. Il trouva cet acide :

1° Dans le liquide vomi par un phthisique. Ce liquide était jaune foncé, fortement acide et avait une odeur de pain moisi ;

2° Dans le liquide vomi par un enfant de dix ans qui était asthmatique. La masse plus sombre n'était pas aussi acide ;

3° Dans le liquide vomi par différentes personnes saines, chez lesquelles le vomissement s'était produit sans être provoqué par des médicaments ;

4° Dans l'urine et dans le sang de phthisiques;

5° Dans le sang d'une femme qui souffrait d'une congestion cérébrale.

Examinons maintenant les travaux du docteur Draggendorf (3). Je cite textuellement :

« Si la mort est survenue en l'absence de témoins et que l'on ne pratique l'autopsie qu'après un commencement de putréfaction, il sera généralement impossible de découvrir l'empoisonnement par l'acide prussique, acide très-instable, rapidement décomposé quand il se trouve en solution aqueuse étendue, et en présence de matières organiques. On a vu des cas où, quelques heures après la mort, on ne retrouvait plus trace du poison ; d'autres, au contraire, où sa présence a pu être constatée au bout de plusieurs jours. En tout cas il faut toujours, même quatorze jours après la mort, faire l'essai de l'acide prussique; ajoutez que cet essai est le même que celui de cyanures vénéneux, et que ces derniers sont plus stables que l'acide libre. Je suis moi-même parvenu à constater l'empoisonnement par une substance cyanogénée (du cyanure de potassium sans doute), le cadavre qui était celui d'un homme

(1) Lehmann, *Lehrbuch der physiologischen Chemie*, 2e édition, 1853, t. I, p. 418.

(2) *Journal für praktische Chemie*, 1853, t. LX, p. 255, et 1854, t. LXI, p. 250.

(3) Draggendorf, *Lehrbuch der physiologischen Chemie.*

n'ayant été exhumé que huit mois après la mort; mais il est vrai que c'était pendant l'hiver. Je retrouvai le cyanure de potassium dans l'estomac d'un chien empoisonné par le cyanure de potassium, après avoir conservé cet estomac pendant quatre semaines, au milieu de l'été, dans le laboratoire.

« Dès que l'acide prussique est décomposé, il ne reste plus au chimiste aucun indice. Les produits de décomposition qui apparaissent alors (formiate d'ammoniaque et autres) ne sont pas suffisants pour démontrer la présence antérieure du poison, car ils peuvent également être le produit de décomposition d'autres matières organiques. Si la mort est survenue par respiration d'acide prussique gazeux, il sera presque impossible au chimiste de le trouver dans le corps; en tout cas il faudra le chercher dans le sang.

« On a souvent avancé que l'acide prussique se trouve parmi les produits normaux de putréfaction des matières organiques et que, dans certains cas pathologiques (typhus, choléra, etc.), il peut se former dans le corps. Cette assertion n'a pas encore été suffisamment prouvée. Taylor affirme qu'il a examiné, à ce point de vue, un nombre très considérable d'estomacs aux phases les plus diverses de décomposition et qu'il n'a jamais trouvé d'acide prussique. On peut encore se demander si l'acide ne peut pas se former par décomposition d'autres éléments normaux du corps, et par l'effet du traitement que l'on fait subir à la matière pour y découvrir cet acide. »

Les observations que Buchner (1) eut l'occasion de faire à propos de l'empoisonnement de la comtesse Chovinsky-Ledske, offrent au point de vue des recherches pratiques un intérêt particulier. Il découvrit l'acide prussique dans le contenu de l'estomac neuf jours après l'empoisonnement, et même plusieurs semaines plus tard dans d'anciennes taches de sang sur des vêtements et sur le parquet. Dans le cours de ces recherches, Buchner vérifia les différentes réactions de l'acide prussique et arriva à cette conclusion que la méthode proposée par Liebig, en 1847, était incontestablement la plus sensible. La réaction de Schœnbein par le peroxyde d'hydrogène peut seule lui être comparée, et même elle lui est supérieure dans certaines circonstances favorables, mais cela dépend uniquement de l'état du sang. Lorsque le liquide est arrivé à certaines phases de la décomposition spontanée, la réaction qui consiste dans un changement de couleur n'est plus distincte. En pareil cas, on se servira d'autres réactions pour découvrir la présence de l'acide prussique dans le sang. Enfin, il y a un fait qui mérite une mention particulière : c'est que le sang du cadavre présentait une couleur rouge cerise clair, ne se caillait que très-lentement et que, même au bout de cinq jours, il ne donnait à l'odorat aucun signe de putréfaction; de plus, la plupart des corpuscules rouges du sang étaient décomposés.

A ces travaux se rattachent les recherches de Schœnbein (2) et celles de Preyer (3).

Le premier travail de Schœnbein parut en 1867; le dernier ne fut communiqué au public scientifique qu'en 1869, après sa mort.

Les beaux travaux de Preyer sur l'acide prussique sont connus.

A la fin de la seconde partie de son ouvrage, il traite de la recherche de l'acide prussique dans le sang, lorsque l'empoisonnement a eu lieu par respiration de l'acide gazeux, et il emploie la réaction de Schœnbein par la teinture de gaïac. Cette réaction fut d'abord proposée par Pagentecher. Ce dernier fit connaître que la dissolution de gaïac, contenant de l'acide prussique, se colorait en bleu sombre par le sulfate de cuivre. Il ne pouvait expliquer ce fait, mais il faisait remarquer la grande sensibilité de la réaction. Schœnbein y trouva un exemple frappant des phénomènes produits par l'oxygène mobile, et ce motif le décida à faire l'étude de cette réaction. Je ne m'arrêterai pas aux considérations théoriques de Schœnbein, cela nous éloignerait de notre sujet; je me propose du reste de revenir plus tard à cette étude particulière.

Du papier à filtre fut imbibé de teinture de gaïac fraîchement préparée (1 centième de résine), desséché, puis trempé à nouveau dans une solution très-étendue de sulfate de cuivre.

---

(1) *Journal für praktische Chemie*, 1864, t. CIV, p. 338.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1868, p. 394. — *Journal für praktische Chemie*. 1869, t. CVI, p. 263.

(3) W. Preyer, *Die Blausæure*, 1re partie, 1868; 2e partie, 1870.

Ce papier, dans une atmosphère ne contenant même que des traces d'acide prussique gazeux, se colore instantanément en bleu foncé. S'agit-il au contraire de retrouver l'acide prussique dans un liquide, on y ajoute un peu de teinture de gaïac, puis de la solution de sulfate de cuivre. S'il y a de l'acide prussique, la dissolution se colore instantanément en bleu.

Preyer, comparant cette réaction aux autres, lui trouve cet avantage qu'elle accuse $^1/_{12.000.000}$ d'acide prussique, mais il ne faut pas perdre de vue que d'autres corps donnent une réaction semblable; tels sont l'acide nitrique, l'acide nitreux, l'acide chlorydrique, le chlore, l'iode, le brome, l'ammoniaque, l'acide sulfurique étendu, l'acide chromique, le bichromate de potasse, et autres combinaisons.

Selon Preyer, il n'est nullement nécessaire que la teinture de gaïac soit fraîchement préparée. Celle dont il s'est servi dans un grand nombre d'essais, était restée pendant plus de trois ans, exposée constamment à l'influence de l'air et de la lumière.

Preyer, se fondant sur des expériences qu'il avait faites sur des lapins, arrive à cette conclusion que, dans tous les cas où s'est produit un empoisonnement par l'acide prussique gazeux, cet acide peut se retrouver dans le sang immédiatement après la mort.

L'importance de ce résultat est malheureusement amoindrie par les paroles suivantes de Preyer : « On n'a pas encore prouvé avec une exactitude suffisante qu'une partie de l'organisme, ou normal, ou malade, contienne de l'acide prussique préexistant, ou formé par décomposition de cet organisme. La salive seule donne la réaction de l'acide prussique, telle que nous l'avons décrite. »

Si nous nous reportons à ces faits, nous voyons avec quelle précision et quelle exactitude peuvent être décelées les traces mêmes les plus faibles d'acide prussique; c'est là un triomphe pour la science. Mais, d'autre part, nous ne pouvons nous dissimuler que la question principale n'est pas résolue. On ignore, en effet, s'il est possible que l'acide prussique se forme par la décomposition des matières organiques, et s'il peut exister dans le corps sain ou malade. Ces questions brièvement indiquées méritent un examen sérieux et ouvrent la voie à de nouvelles recherches.

Revenons à la réaction par la teinture de gaïac. Il était important de faire quelques expériences, et je me servis à cet effet d'une solution alcoolique contenant 1 centième de gaïac, à laquelle avaient été ajoutées 10 gouttes d'une solution étendue de sulfate de cuivre. Cette solution était depuis longtemps préparée.

Pour séparer l'acide prussique, on ajoute au liquide à essayer de l'acide tartrique ou, selon Preyer, de l'acide sulfurique, jusqu'à réaction acide, et l'on distille. Je cherchai à éviter l'emploi de ces acides, et j'y parvins en me servant d'un courant d'acide carbonique pur, en me basant, en cela, sur ce fait déjà connu que l'acide carbonique ne décompose que les cyanures simples à l'exclusion des sulfocyanures, et que inversement les carbonates ne sont pas décomposés par l'acide prussique, avec dégagement d'acide carbonique.

Pour préparer l'acide carbonique, je me servis de marbre blanc, pur, et d'acide chlorhydrique étendu. L'acide carbonique libre fut dirigé d'abord à travers deux dissolutions successives de carbonate de soude, puis sur de la pierre ponce et finalement introduit dans le liquide où l'on devait essayer l'acide prussique. On chauffa progressivement la dissolution pendant que l'on y faisait passer le courant d'acide carbonique; l'acide prussique volatilisé avec les vapeurs d'eau fut condensé dans un récipient refroidi. Le liquide avait-il une réaction acide, on y ajoutait, avant de faire passer l'acide carbonique, une lessive étendue de potasse jusqu'à réaction nettement alcaline.

La liqueur ainsi obtenue par distillation, sous l'influence simultanée de l'acide carbonique et de la chaleur, fut essayée par les diverses réactions de l'acide prussique :

1° Précipitation de cyanure d'argent, par un sel de ce métal;

2° Réaction du bleu de Prusse;

3° Réaction du sulfocyanogène;

4° Réaction du cuivre et du gaïac.

Les trois premières réactions sont généralement connues et elles ont déjà été mentionnées plus haut; quant à la quatrième, il faut encore insister sur ce point que la coloration qui apparaît n'est pas spéciale à l'acide prussique, et qu'elle est également produite par une série

d'autres corps qui n'appartiennent pas à une classe déterminée ; aussi faut-il, selon moi, n'employer cette réaction qu'en la combinant avec les autres.

La réaction la plus importante est toujours celle qui consiste à préparer le sulfocyanure d'ammonium et à y ajouter du perchlorure de fer. Relativement à cette réaction, nous ajouterons encore les faits suivants :

Quand on distille avec du chlorhydrate d'ammoniaque une dissolution de sulfocyanure de potassium, on obtient un liquide incolore dans lequel on peut instantanément, par le perchlorure de fer, déceler la présence de l'acide sulfocyanhydrique, et, par le réactif de Nessler, celle de l'ammoniaque. Le sulfocyanure d'ammonium est donc volatil comme l'acide sulfocyanhydrique. Il en résulte que si, dans un liquide obtenu comme plus haut par distillation, on veut constater, à l'aide du perchlorure de fer, la présence de l'acide prussique amené à l'état de sulfocyanure, il faut, après avoir versé quelques gouttes de sulfure d'ammonium, y ajouter encore quelques gouttes d'une dissolution de potasse, ou verser immédiatement quelques gouttes d'une dissolution étendue de sulfocyanure de potassium. On peut alors évaporer le liquide distillé sans crainte de perdre de l'acide prussique (1). Voici des expériences à l'appui :

Une solution étendue de sulfocyanure de potassium fut distillée après addition de chlorhydrate d'ammoniaque. La liqueur distillée contenait des traces d'acide sulfocyanhydrique et d'ammoniaque et il était facile de le constater immédiatement. Le reste du liquide distillé fut également répandu sur quatre petites capsules de porcelaine. Deux d'entre elles reçurent chacune 2 gouttes d'une solution étendue de potasse ($^1/_{100}$) et le contenu des quatre fut évaporé à siccité au bain-marie. Le résidu de chacune d'elles fut dissous dans 2 gouttes d'eau, la solution acidulée par l'acide chlorhydrique et essayée par le perchlorure de fer. La réaction fut incomparablement beaucoup plus nette dans les deux capsules où l'on avait mis de la potasse, que dans les deux autres.

Dans une autre expérience, 100 centimètres cubes d'eau contenant $0^{gr}.00725$ de sulfocyanure de potassium furent distillés après addition de chlorhydrate d'ammoniaque. Les premières gouttes passées à la distillation donnèrent immédiatement la réaction par le gaïac et par le cuivre, tandis que pour obtenir la réaction par le sulfocyanure de fer il était nécessaire de concentrer le liquide distillé.

Le reste de ce liquide fut divisé en deux parties : l'une d'elles fut concentrée au bain-marie, après addition de quelques gouttes de potasse caustique, l'autre telle quelle, et finalement les deux résidus qui étaient insignifiants furent essayés par le perchlorure de fer. Le résidu qui provenait de la liqueur additionnée de potasse caustique présentait une réaction très-forte ; la coloration obtenue avec l'autre était presque insensible.

Ces essais ont été renouvelés à diverses époques avec le même succès. C'est en raison de ces résultats que je déclare la réaction par le sulfocyanure de potassium préférable à toutes les autres pour découvrir l'acide prussique dans tous les cas, à condition, bien entendu, d'ajouter de la potasse quand on évapore le liquide obtenu par la distillation.

Quelque sensible que soit la réaction par le gaïac et le cuivre, il ne faut en user qu'avec discrétion, car le même phénomène de coloration est produit par un grand nombre de substances, parmi lesquelles je citerai l'ammoniaque et ses différents sels. C'est ainsi que de l'eau contenant 0.0003 pour 100 de chlorhydrate d'ammoniaque bleuit d'une manière très-sensible la dissolution de gaïac et de cuivre. De plus, si l'on distille, comme il a été dit, une dissolution étendue de cyanure de potassium dans l'eau, en présence de l'acide carbonique, on obtient un liquide qui donne immédiatement une forte réaction par la dissolution de cuivre et de gaïac. Mais si l'on essaie en même temps par le réactif de Nessler une partie de la liqueur distillée, il se produit un trouble notable, indice de la présence de l'ammoniaque. On serait donc tenté d'attribuer à l'ammoniaque la réaction du gaïac et du cuivre. Pour fixer ce point, le reste du liquide distillé fut soumis à une nouvelle distillation, après addition de quelques gouttes d'acide tartrique. Le liquide ainsi obtenu donna immédiatement la réaction du gaïac et du cuivre, mais faiblement; par le réactif de Nessler, la dissolution ne prit qu'une

(1) Comparer *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XI, p. 360.

couleur jaune. Mais lorsqu'au bout de vingt-quatre heures, le liquide fut soumis à un nouvel essai pour trouver l'ammoniaque, il se produisit immédiatement un trouble considérable.

Ces recherches, exécutées pendant les années 1868-1870, ont été communiquées au mois de février de l'année précédente à l'Académie de médecine de cette ville, et j'espère les reprendre bientôt. (*Journal d'analyses* de Fresenius.)

Tiflis, 19 janvier 1873.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 13 avril. — Le *Jubilé scientifique* de M. Becquerel. — Renouvelant la cérémonie dont le vénérable M. Chevreul fut le héros l'année dernière, dit l'*Union médicale*, « l'Académie a offert lundi à M. Becquerel une médaille commémorative de sa cinquantaine académique. Seulement il s'agit, cette fois, d'un jubilé par anticipation; M. Becquerel ayant été élu en 1829, n'est membre de l'Institut que depuis quarante-cinq ans. C'est déjà fort joli, sans doute; mais, enfin, si l'on avance de cinq ans pour M. Becquerel la période exigée, on l'avancera peut-être de dix ans pour un autre, et il serait possible que l'on arrivât à célébrer des cinquantaines de vingt-cinq ans! Ce n'est pas que nous y voyions grand mal; et s'il plaît aux académiciens de faire compter double les années d'Institut, comme comptent, dans l'armée, les années de campagne, nous n'y trouverons pas le plus petit mot à redire. M. le Président, chargé de présenter à son ancien la médaille et le compliment d'usage, lui a dit que, s'il n'avait été élu qu'en 1829, il aurait pu l'être auparavant, attendu que, à cette date, ses travaux sur l'électricité avaient marqué depuis plusieurs années sa place dans la savante Compagnie. Mais il n'y a rien, dans ce fait, de particulier à M. Becquerel, les académiciens, en général, ayant fait déjà quelques travaux lorsqu'ils sont élus. Il résulterait, de la considération énoncée par M. Bertrand, que, plus un savant a attendu sa nomination, plus on doit le regarder depuis longtemps comme étant de l'Institut. Les années de surnumérariat comptent-elles? Nous le voulons bien. »

Après M. Bertrand, M. Élie de Beaumont prend à son tour la parole en sa qualité de Secrétaire perpétuel.

« Il y a maintenant plus de cinquante ans que les beaux travaux de M. Becquerel sur l'électricité ont commencé à vivifier nos séances sur lesquelles ils répandent encore, à de courts intervalles, un si vif intérêt. C'est en effet le 16 juin 1823 que M. Becquerel, ancien chef de bataillon du génie, éloigné par d'honorables blessures du service militaire actif, a lu à l'Académie un premier mémoire où il débutait en disant :

« Quand on voit le magnétisme, le calorique et la lumière se produire en même temps que « l'électricité, on est porté à croire que tous ces effets sont dus à une seule et même cause « diversement modifiée. »

Combien de pas notre illustre confrère a su faire depuis lors à cette doctrine profonde qui touche à toutes les parties de la physique et à tous les phénomènes de la nature! Elle s'applique même à la production des minéraux, sur laquelle, dans ces derniers mois encore, M. Becquerel a répandu des lumières nouvelles en montrant de plus en plus comment, « avec le concours des affinités, s'opèrent les actions lentes de la nature organique et de la « nature inorganique, avec transports des éléments constitutifs des corps. » Après ce demi-siècle de travaux, entrés, avec tant d'éclat, dans le sanctuaire de la science, sous l'égide de l'Académie, l'heure était arrivée de célébrer le *jubilé scientifique* de M. Becquerel.

M. Becquerel répond :

« Je prie mes confrères d'agréer l'expression de ma vive reconnaissance pour l'honneur qu'ils viennent de me faire en me décernant une médaille; j'attribue cette haute faveur à la persévérance avec laquelle je poursuis mes recherches physico-chimiques commencées il y a plus de cinquante ans, et que l'âge jusqu'ici n'a pas ralenties.

Je remercie également l'Académie de l'empressement qu'elle a toujours mis à me fournir, quand ils me manquaient, les moyens de les continuer.

Ma reconnaissance, soyez-en bien persuadés, sera gravée dans mon cœur jusqu'à ma dernière heure. »

— M. le Ministre de l'instruction publique adresse l'ampliation du décret par lequel le Président de la République approuve l'élection de M. Bréguet à la place d'académicien libre, devenue vacante par suite du décès de M. Passy.

— Remarques sur le spectre de la vapeur d'eau, à l'occasion du voyage aérostatique de MM. Crocé-Spinelli et Sivel; par M. Janssen. — « Il est aujourd'hui démontré que la vapeur d'eau possède un spectre d'absorption très-remarquable et très-complet. Le spectre est très-riche : il comprend la presque totalité des raies du spectre solaire qu'on peut attribuer à l'action de l'atmosphère terrestre. Les plus beaux groupes sont situés dans le rouge, le jaune, le vert. Dans le bleu et le violet, la vapeur exerce certainement une action très active, mais cette action ne se traduit pas comme pour la partie la moins réfrangible du spectre, par des raies bien déterminées; l'absorption est moins élective, plus générale.

Il résulte de l'ensemble de mes études déjà anciennes, puisque je les ai commencées en 1866 à l'usine de la Villette sur de longues colonnes de vapeur d'eau, que la vapeur agit sur l'ensemble des radiations solaires depuis les rayons de chaleur obscure jusqu'aux ultra-violets ; mais ce qui est remarquable, l'action élective se fait surtout sentir sur la partie la moins réfrangible, ce qui, d'après certaines considérations théoriques, me semble dû à un effet de température.

Il serait difficile, dès maintenant, de prévoir toute l'étendue des applications de ces propriétés de la vapeur aqueuse; elles seront sans doute en rapport avec le rôle immense de l'eau dans la nature. Pour aujourd'hui je ne toucherai qu'à un point, celui sur lequel l'ascension du 22 mars est venue apporter un précieux témoignage. Il s'agissait de savoir si les raies ou bandes du spectre solaire, d'origine aqueuse, sont entièrement dues à notre atmosphère, ou si la lumière solaire, avant d'y pénétrer, en présente déjà les caractères. La question était fort importante, comme on le comprend, puisque, dans la dernière hypothèse, il faudrait admettre que dans les enveloppes solaires il existe des régions qui se sont déjà refroidies au point de permettre à la vapeur d'eau d'y exister sans décomposition. Pour décider cette question, on peut employer plusieurs méthodes; mais les ascensions à grande hauteur fournissent un des moyens les plus simples et les plus sûrs. J'avais donc prié M. Crocé-Spinelli de se charger de cette observation. Plusieurs semaines auparavant, cet observateur s'était familiarisé avec l'instrument qu'il devait emporter; les raies dont j'avais recommandé l'observation sont celles qui confinent la double raie du sodium du côté du rouge : ce sont les premières qui apparaissent par l'action de la vapeur; ce sont donc celles qui devaient fournir le témoignage le plus concluant. De plus, comme ces raies sont situées dans la partie la plus lumineuse du spectre, on était assuré, quelque faible que fût l'intensité lumineuse, de pouvoir toujours les observer.

On connaît maintenant le résultat : les raies ont été en s'affaiblissant, à mesure qu'on s'élevait, et au-dessus de 7,000 mètres, au point culminant de l'ascension, M. Crocé-Spinelli les a trouvées absolument disparues du spectre, bien que la lumière fût très-vive, et que les raies voisines, F notamment, fussent très-nettement perceptibles.

Il y aura lieu, sans doute, de reprendre cette observation avec des instruments plus puissants, en raison de l'importance capitale du point de physique solaire qu'il s'agit d'élucider; mais, dès aujourd'hui, si je rapproche cette observation d'un ensemble d'observations antérieures de genres variés, je me confirme de plus en plus dans cette opinion que notre Soleil n'est pas encore parvenu à cette période critique de refroidissement où la vapeur aqueuse commencerait à se former dans ses enveloppes extérieures. »

— Note de M. le Baron Larrey relative à un travail inédit de M. Tollet, ingénieur civil, sur un système de logements et d'hôpitaux militaires incombustibles, de forme ogivale.

— M. Dupuy de Lôme présente la 4e livraison du *Mémorial de l'artillerie de la marine* et en profite pour rendre compte des expériences exécutées à Gâvre sur un canon de 24 centimètres en fonte, fretté et tubé, et sur deux canons de 24 centimètres en acier. Ces expériences, dit-

il, ont permis d'étudier à nouveau les lois de la résistance de l'air sur les projectiles cylindriques et ogivocylindriques, en faisant varier les vitesses depuis 210 mètres jusqu'à 474 mètres par seconde. Les résultats ont été d'accord avec ceux trouvés en Angleterre par le professeur Bashforth; ils s'écartent très-notablement de la loi généralement admise depuis quelques années, et d'après laquelle la résistance que les projectiles d'artillerie éprouvent dans l'air serait proportionnelle au cube de la vitesse du mobile.

Cette proportionnalité de la résistance de l'air aux cubes des vitesses ne se vérifie approximativement que pour des vitesses moyennes.

Pour celles relativement modérées, la résistance des projectiles croît moins vite que les cubes des vitesses, et pour les très-grandes vitesses elle croît, au contraire, plus vite que les cubes.

M. Dupuy de Lôme annonce ensuite que le service d'artillerie de la marine s'occupe en France depuis longtemps déjà de l'amélioration des poudres de guerre.

La marine, qui emploie de grosses bouches à feu et qui, pour cette raison, est la principale intéressée dans la question, s'était émue depuis longtemps de l'état d'infériorité qui résultait pour elle de l'emploi de notre ancienne poudre à canon; elle entreprit, en conséquence, dès le mois d'août 1865, la comparaison de la poudre à canon française avec les diverses poudres étrangères, savoir : la poudre espagnole, les poudres anglaises, dites *L. G.* et *R. L. G.* et *Pellet*, les poudres prismatiques hollandaise et russe, la poudre américaine, la poudre belge, la poudre Melsens, enfin la poudre anglaise Pebble.

Ces essais et expériences ont lieu sous la direction des officiers d'artillerie de terre de la poudrerie du Bouchet et de la commission de Gâvre.

Les études faites jusqu'ici ont conduit la marine à adopter, pour le service de ses canons de 14, 16, 19 et 24 centimètres, la poudre du type belge de Wetteren, qui a la même composition que notre ancienne poudre de guerre, mais dont la densité absolue est très-peu inférieure à 1.8, et dont les grains taillés dans des galettes d'environ 15 millimètres d'épaisseur ont un volume variant de 2 $^1/_2$ à 4 centimètres cubes. Depuis quatre ans cette poudre est en service à titre provisoire.

En ce moment, on étudie les types de poudre qui pourraient le mieux convenir aux énormes charges des canons de 32 et de 27 centimètres, et l'attention se porte de nouveau sur les avantages que peuvent présenter, au point de vue de la quantité de gaz produits aux divers moments de la durée de la déflagration, les gros grains prismatiques ou cylindriques de 20 à 25 centimètres cubes, percés de part en part de sept petits trous cylindriques.

Cette disposition géométrique des grains est telle qu'à mesure qu'ils se consument le diamètre des trous cylindriques va nécessairement en grandissant, de sorte que la surface productive des gaz s'augmente ou reste au moins constante, tandis que, pour les grains massifs ordinaires, cette surface est à son maximum au début de la déflagration et va rapidement en diminuant.

— M. le général Morin n'est pas tout à fait de l'avis de M. Dupuy de Lôme au sujet de l'infériorité que les poudres ordinaires fabriquées par l'artillerie de terre auraient sur celles des autres nations et sur leur insuffisance par rapport aux effets à obtenir.

Ces poudres anciennes, dont la composition est restée la même depuis deux siècles au moins et est encore aujourd'hui regardée comme le type normal et invariable des essais que l'on tente, satisfaisaient à toutes les conditions du service qu'on devait en attendre.

Destinées à être employées dans des canons en bronze ou en fonte, dans des bouches à feu longues ou courtes, tirant des projectiles sphériques roulants, d'un poids modéré, elles fournissaient des vitesses initiales et des portées suffisantes alors pour les besoins de la guerre. Elles avaient la propriété précieuse de se conserver à peu près indéfiniment, puisque des poudres du temps de Louis XIV ont été, il y a quelques années, trouvées d'aussi bonne qualité que des poudres neuves. Il n'en existait que deux types, l'un pour la mousqueterie, l'autre pour le canon, assez peu différents entre eux pour qu'on pût au besoin substituer l'un à l'autre, et l'uniformité des approvisionnements, ainsi que celle des effets, était assurée dans toute l'étendue du pays et de ses colonies.

On perd trop aujourd'hui de vue ces deux conditions fondamentales de la conservation et de l'uniformité des poudres.

Aux anciennes bouches à feu lisses, tirant à boulets roulants des projectiles sphériques d'un poids modéré, on a substitué des canons rayés, se chargeant, les uns librement par la volée, les autres par la culasse avec forcement. Le poids des projectiles de même calibre nominal a été plus que doublé; on veut obtenir des vitesses initiales et des portées qui dépassent de beaucoup celles dont on se contentait autrefois. Toutes les conditions balistiques sont donc changées, et il est tout naturel que les anciennes poudres n'y satisfassent pas et même que le métal employé doive être modifié.

Après cette défense de l'ancienne poudre de guerre que M. Dupuy de Lôme n'avait attaquée que parce qu'elle était aujourd'hui insuffisante pour les nouveaux canons et les exigences actuelles de la guerre, M. le général Morin annonce que l'on s'étudie à fabriquer des poudres nouvelles qui ne seront inférieures à aucune de celles des pays étrangers.

C'est justement ce que M. Dupuy de Lôme avait dit que l'on cherchait à la marine.

— Sur l'extrême petitesse du diamètre apparent des étoiles fixes; par M. Stéphan.

— Sur la température de la surface solaire; par M. E. Vicaire.

— Détermination de l'intensité calorifique du flux solaire; par M. Duponchel.

— Sur des réactifs permettant d'obtenir des patines de diverses couleurs à la surface des bronzes, à propos d'une communication récente de M. H. Morin sur des bronzes chinois et japonais; par MM. Paul Christofle et Bouilhet. — Après avoir confirmé l'exactitude de l'analyse de M. Morin, par des recherches faites par eux depuis longtemps sur les mêmes bronzes japonais, ces habiles industriels annoncent qu'ils sont parvenus à changer complétement la méthode japonaise et qu'ils n'emploient pas le bronze plombé pour obtenir de belles patines noires, mais du cuivre pur travaillé au marteau ou déposé par la pile. Les colorations noires sont obtenues avec le sulfure de cuivre; les tons rouges avec le protoxyde de cuivre.

Des échantillons sont déposés sur le bureau de l'Académie et à ces différents échantillons de cuivre rouge, incrustés d'or et d'argent et colorés par des patines naturelles, les auteurs ont joint une très-belle série de bustes en bronze présentant des colorations nouvelles, obtenues par des moyens analogues et par l'électro-chimie.

Ce sont des bronzes fondus en alliage de cuivre, zinc et étain, tels que les praticiens français les exécutent ordinairement, et revêtus de dépôts d'or, d'argent et d'alliages galvaniques.

Ces bronzes ont en outre reçu diverses patines dont l'effet est harmonieux, et qu'il est intéressant de signaler.

L'argent s' y présente sous trois états :

1° Avec sa couleur naturelle, d'un blanc éteint ou vif;

2° Avec une patine d'un beau noir violet, dû à la chloruration de sa superficie;

3° Avec une patine d'un noir brun obtenu par la sulfuration.

L'or aussi est employé avec sa couleur naturelle ou éteinte, dans certains cas, par une légère sulfuration épidermique; enfin les patines noire, rouge, brune et verte des bronzes sont dues à des oxydations et sulfurations naturelles des superficies.

— De la présence de la lithine dans le sol de la Limagne et dans les eaux minérales d'Auvergne. Dosage de cet alcali au moyen du spectroscope; par M. P. Truchot. — En analysant les terres de la Limagne d'Auvergne, l'auteur a été fort surpris d'y rencontrer une proportion relativement considérable de lithine. Des dosages dans les terres de la Limagne lui ont donné une quantité variant de 31 à 132 milligrammes de carbonate de lithine pour 100 grammes de terre. Une parcelle de cette terre, humectée d'acide hydrochlorique, donne très-nettement et sans autre préparation la raie rouge Li α, lorsqu'on l'introduit dans la flamme du spectroscope.

Il est vrai que ce sol, remarquable par sa fertilité, est très-riche en alcalis, puisqu'il contient pour 100 grammes de 0gr.5 à 0gr.6 de potasse; toutefois, outre le fait lui-même de la présence d'une certaine quantité de lithine, il était, ce semble, intéressant de rechercher si cette lithine, en proportion plus forte que de coutume, et à cause même de cette proportion, pouvait être absorbée par certaines plantes, qui d'ordinaire n'en contiennent pas.

Or, ayant analysé les cendres des plantes venues dans le sol de la Limagne, il n'en est

aucune où l'auteur n'ait rencontré de la lithine. M. Grandeau a constaté par des expériences faites sur les cendres de trois végétaux, croissant dans les environs de Lille, « que le colza prend de la soude et de la potasse et pas trace de *lithium* ni de rubidium; que la betterave s'assimile le potassium, le sodium, le rubidium et laisse le lithium; enfin, que le tabac fixe du potassium, du rubidium, du *lithium* et ne prend pas ou prend à peine de sodium. » Or, en Limagne, le colza et la betterave fixent, eux aussi, une petite quantité de *lithium :* 100 grammes de cendres de chacune de ces plantes renferment environ 10 milligrammes de chlorure de lithium; 100 grammes de cendres de tabac en donnent 440 milligrammes.

Ce fait prouve que la faculté d'absorption de certains végétaux pour les matières minérales n'est pas abolue, et qu'elle est modifiée par la nature du sol.

C'est à l'aide du spectroscope que l'auteur dose la lithine à l'état de chlorure. Il ne dit pas avoir isolé le lithium. Il ne l'a vu que dans la raie rouge que donne le lithium au spectroscope. Cela ne nous paraît pas suffisant, malgré toute la valeur que possède cette admirable méthode.

— Sur la première génération annuelle du phylloxera du chêne; par M. Balbiani.

— M. Mathieu écrit à l'Académie que l'appareil présenté dans la dernière séance, pour la transfusion du sang, et attribué à M. Moncoq, n'est autre qu'une reproduction de celui qu'il a eu l'honneur de présenter à la séance du 10 octobre 1853, et dont le Mémoire et le dessin sont encore dans les archives de l'Institut.

— Suite des Mémoires de M. Chatin sur l'androgénie comparée.

— Sur la dissémination de l'étain et sur la présence du cobalt et de diverses autres substances dans les kaolins des Cotelles et d'Echassières, situés dans le département de l'Allier; par M. de Gouvenain.

— Un nouveau marquis d'Ourche, M. Dusgate, lègue à l'Institut les fonds nécessaires pour un prix quinquennal de 2,500 francs pour l'auteur du meilleur ouvrage sur les signes diagnostiques de la mort et sur les moyens de prévenir les inhumations précipitées.

— Déplacement d'un système de points. Propriétés géométriqnes dépendant des paramètres différentiels du second ordre; par H. Durrande.

— Sur la projection stéréographique; par E. Catalan.

— Sur l'influence d'une membrane vibrante sur les vibrations d'une colonne d'air; par M. E. Gripon.

— Sur quelques sels acides; par M. H. Lesueur. — On connaît plusieurs sulfates acides de potasse et de soude. Parmi les plus importants sont le sulfate acide $KO, HO, 2SO^3$, le bisulfate anhydre $KO.2SO^3$ et le sel ayant pour formule $4KO, 7SO^3, 3HO$, ces deux derniers étudiés par M. Berthelot. Les recherches qui font l'objet de cette Note ont permis à l'auteur de constater l'existence d'un quadrisulfate de potasse et d'un sel de soude correspondant. Il a également obtenu des triacétates de potasse et de soude bien cristallisés.

— Dialyse du silico-aluminate de soude; par M. H. Le Chatelier. — Ce Mémoire d'un jeune élève ingénieur des mines, le fils de l'ingénieur si estimé et si regretté, fournit à M. Henri Deville et à M. Daubrée l'accasion de plusieurs observations qui prouvent toute l'importance de ce Mémoire.

Voici, en effet, ce que M. Deville a ajouté à la suite de la lecture du Mémoire que s'était chargé de faire M. Daubrée : M. H. Le Chatelier vient de résoudre d'une manière très-élégante une question restée en litige entre mon savant ami et regretté Rivot et moi. J'avais conclu, de quelques expériences très-précises, l'incompatibilité absolue de la silice et de l'alumine dans une même solution alcaline et, par conséquent, l'insolubilité du silico-aluminate de soude dans la soude elle-même. Rivot, néanmoins, était parvenu, comme y parvient aussi M. H. Le Chatelier, à dissoudre le silico-aluminate de soude dans un grand excès de la base; mais il résulte des expériences consignées dans la Note précédente que c'est là une dissolution colloïdale, c'est-à-dire une dissolution apparente, comme celle de la silice, de l'alumine, etc., dans l'eau, et telles qu'on les obtient par les admirables méthodes de Graham. Ainsi se trouve expliquée une divergence d'opinions appuyées sur des faits incontestables et en apparence inconciliables.

— Expérience qui démontre le rôle des veines dans l'absorption; par M. Oré. — L'auteur

a voulu prouver d'une manière irréfutable la justesse des expériences par lesquelles Magendie a, le premier, découvert le pouvoir absorbant des veines.

— Du rôle des néocytes dans les métamorphoses des substances organiques, et particulièrement dans la fermentation ammoniacale de l'urine; par M. Gubler. — L'auteur pense que les *néocytes* ou jeunes globules du pus sont les agents de la transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque. Quant aux preuves de cette opinion, ce n'est pas l'affaire de M. Gubler. Les chimistes sont plus positifs, on le reconnaîtra.

— Recherches sur les organes tactiles des rongeurs et des insectivores; par M. Jobert.

— Observations à propos d'une note de M. Moreau sur l'application du physomètre à l'étude du rôle de la vessie natatoire.

— Sur un appareil signalant automatiquement la présence autour d'un navire des blocs de glace flottants ou *icebergs*.

— M. Bouley mentionne les curieuses recherches que vient de publier M. Bourrel dans son livre *sur la rage chez le chien et le chat*. L'auteur propose un moyen qui lui semble radical de nous mettre à l'abri des morsures des animaux enragés. M. Bourrel conseille tout simplement de limer les dents pointues du chien, de leur donner la forme des molaires des ruminants, et, à cette condition, dit-il, tout danger de transmission de la rage disparaît.

Et, en effet, la dent pointue déchire le vêtement et, par l'incision qu'elle a faite sous la peau, le virus pénètre dans l'économie. Donnez à la dent une surface plane, et le mal sera évité. M. Bourrel a fait mordre par des chiens enragés des chiens dont il avait ainsi modifié le système dentaire; les animaux mordus deviennent enragés à leur tour, mais ceux-ci ne peuvent ensuite transmettre la rage. M. Bourrel eut le courage de livrer sa main gantée à un de ces chiens à dent plate. L'animal le mordit à plusieurs reprises dans ses accès de fureur. Le gant ne fut même pas déchiré.

M. Boussingault. — J'avais autrefois, en Amérique, un cheval qui devint spontanément enragé. Il s'échappa dans les bois et mordit plusieurs vaches; celles-ci devinrent enragées à leur tour. Et cependant, sauf erreur, le cheval n'a pas de dents pointues.

M. Bouley. — Était-ce un mâle ou une femelle?

M. Boussingault. — Un mâle.

M. Bouley. — Je posais cette question parce que le cheval mâle possède près des molaires des crochets très-pointus, et c'est sans doute par l'incision qu'ils auraient produite que le virus aura pénétré sous la peau.

On remarquera qu'en ce qui concerne l'homme, la partie du corps la plus menacée en général, ainsi le prouvent les statistiques, c'est la partie recouverte de vêtements. Les mains et le visage sont très-rarement mordus; or, le procédé recommandé par M. Bourrel a précisément pour effet de mettre les chiens dans l'impossibilité de déchirer le vêtement et, par suite, de pénétrer jusqu'au derme où se fait l'absorption.

Il est bien évident que je cite les courageuses expériences de l'auteur non pas, malheureusement, dans l'espoir qu'on appliquera sa méthode de préservation, — on devine toutes les résistances que l'on trouverait chez les propriétaires de chiens, s'il s'agissait de mettre pareille mesure à exécution, — mais parce qu'elles sont neuves, curieuses, parce qu'elles paraissent efficaces dans certaines limites et méritent par conséquent de fixer l'attention de l'Académie. On ne rencontre pas, d'ailleurs, tous les jours des expérimentateurs qui, pour démontrer l'efficacité de leur procédé et pour amener la conviction chez les plus sceptiques, n'hésitent pas à se faire mordre bénévolement par des chiens enragés.

Séance du 20 avril. — Lettre relative à un calcul de Pouillet sur le refroidissement de la masse solaire; par M. Faye.

— Observations relatives à une communication de M. Crocé-Spinelli sur les bandes de la vapeur d'eau dans le spectre solaire; par le Père Secchi.

— Dixième Mémoire sur la formation des diverses substances cristallisées dans les espaces capillaires; par M. Becquerel. — L'illustre et si sympathique académicien expose sommairement la suite de ses recherches : Il suffit de séparer deux solutions salines par un morceau de papier parcheminé pour voir se produire des effets chimiques extrêmement remar-

quables. M. Becquerel obtient par ce procédé rudimentaire de beaux cristaux de spath-fluor. Ce corps a pu être obtenu en opérant avec une dissolution de fluorure d'ammonium et une autre de chlorure de calcium, l'une et l'autre saturées et séparées par du papier parchemin ou du collodion ; il s'est formé sur la surface de la cloison, du côté du chlorure de calcium, une croûte de cristaux dont les arêtes sont arrondies et qui paraissent dériver du cube. M. Becquerel, toujours ami de la jeunesse, malgré ses quatre-vingt-six ans, termine par cette recommandation à l'adresse de son aide : « Comme dans mes précédents mémoires, j'ai été aidé dans la préparation des appareils par M. Guerout, élève distingué des Hautes Études, attaché à mon laboratoire. »

— Nouvelles recherches sur la série du cyanogène : par M. Berthelot.

— Chaleur de formation des composés cyaniques depuis les éléments ; par M. Berthelot.

— Le Phylloxera et les vignes américaines à Roquemaure (Gard). — M. Planchon, de Montpellier, s'est livré récemment à une enquête sur la manière d'être, par rapport au phylloxera, des ceps d'origine américaine. Il a fini par rencontrer en France cent cinquante pieds de vigne qui avaient été importés d'Amérique et plantés en 1852 par un viticulteur dans l'espoir de voir ces ceps naturellement mis à l'abri des atteintes de l'oïdium. Ces cent-cinquante pieds sont intacts aujourd'hui et forment comme une oasis au milieu d'un pays absolument dévasté par le phylloxera. Les ceps américains ont entièrement échappé aux ravages de l'insecte.

Mais en recherchant aussi de quel point était parti le mal en 1869, M. Planchon a reconnu qu'il avait précisément pour origine le voisinage de Roquemaure, c'est-à-dire le vignoble même où on avait planté les ceps américains. Il semble avéré maintenant que le vignoble planté de ceps américains est le grand coupable du mal qui ravage le midi de la France; c'est lui qui aurait importé l'insecte dévastateur, et s'il est indemne, c'est que le phylloxera a trouvé nos vignes plus à sa convenance ; il est passé des unes sur les autres et a rongé les racines de nos vignes françaises en se développant, se multipliant chaque année davantage et agrandissant de plus en plus son domaine.

— M. Charles Robin présente à l'Académie la seconde édition de son ouvrage, intitulé : *Leçons sur les humeurs normales et morbides du corps de l'homme.* (Un volume in-8° ; en vente chez J.-B. Baillière et fils.)

— M. Cahours, en faisant hommage à son tour du premier volume de la troisième édition de son *Traité de chimie générale* (partie organique), s'exprime ainsi :

« J'ai remanié profondément l'unique volume de 600 pages consacré à l'étude de ces matières dans l'édition précédente; je l'ai transformé en trois volumes de 400 à 430 pages chacun, ce qui m'a permis de donner à cet ouvrage un développement double.

Le plan que j'ai suivi dans cette nouvelle édition, bien différent de celui que j'avais adopté dans la précédente, retrace fidèlement mon enseignement de l'École polytechnique. »

— L'Académie, s'occupant de remplacer M. De Larive comme associé étranger, procède à l'élection d'une commission de six membres auxquels s'adjoindra le Président de l'Académie.

— Niveau à collimateur et son emploi comme horizon et brume. Note de M. Goulier.

— Sur des cadrans orométriques applicables surtout aux baromètres de poche ; par le même.

— Sur les équations aux différentielles partielles qui peuvent être intégrées sans fonctions arbitraires engagées sous le signe somme. Mémoire de M. de Pistoye, présenté par M. J. Bertrand.

— Sur les points singuliers des courbes algébriques planes ; par M. Halphen.

— Du rôle des sels dans l'action des eaux potables sur le plomb; par M. Fordos. Nous publions plus loin cette Note *in extenso*.

— Mode de conservation des bois employés dans les grandes industries et dans les chemins de fer; par M. Hubert. — L'agent recommandé par l'auteur est le fer en nature à l'état de métal. Pour imprégner, dit-il, les bois ou les injecter, il suffit d'y planter des clous à tiges minces et longues et à têtes plates et larges. En les mettant en terre, la rouille s'y forme et se répand partout d'une manière uniforme et permanente. On peut aussi entourer

les traverses de fils de fer, etc. C'est ainsi que j'ai pu conserver intacts, pendant près de quinze ans, des bois plongés dans la terre humide. On a vu, dans l'eau, des bois bien conservés, et qui y étaient depuis des siècles; cette conservation a toujours été attribuée à la présence du fer.

Dans un vieux bâtiment en démolition, il est à remarquer que les bois garnis de clous sont toujours assez bien conservés, et que les autres sont réduits en poussière.

— De l'absorption d'oxygène et de l'émission d'acide carbonique par les feuilles maintenues à l'obscurité; par MM. Deherain et Moissan. — Le mémoire complet de l'auteur paraîtra dans les *Annales des Sciences naturelles*, Botanique.

— M. Durgue adresse une Note sur la détermination de la vitesse de la lumière. Sa méthode consiste dans l'emploi d'une lumière intermittente comme source d'éclairage.

— M. Gohen adresse une lettre au sujet d'une communication de M. Bouillaud, à la date du 19 septembre 1873, sur l'analyse et la théorie du pouls.

— M. Gruby adresse une Note relative à l'usage de la ouate pour le pansement des plaies. Il emploie depuis environ vingt-cinq ans ce mode de pansement, et il l'a appliqué, pendant la guerre, dans plusieurs ambulances.

— M. Duchemin adresse une Note sur la modification de sa boussole circulaire. Au moyen d'un ou de plusieurs anneaux, il donne à la boussole une forme sphéroïdale. Nous avons publié cette Note *in extenso* dans notre dernière livraison du mois de mai.

— Faits relatifs à la vibration de l'air dans les tuyaux sonores; par M. E. Gripon.

— Sur une nouvelle pile thermo-électrique; par M. E. Clamond.

— Sur un régulateur de volume pour courant de gaz; par M. H. Giroud.

Ces deux Notes sont présentées par M. Jamin.

— Sur le tétraiodure de carbone; par M. G. Gustavson. — Corps très-difficile et très-dangereux à préparer, peu stable. A l'état cristallisé, il est d'un rouge foncé, son poids spécifique est de 4.32. Soluble dans le sulfure de carbone. Sa composition théorique est de 2.3 de carbone sur 97.7 d'iode. L'analyse a approché très-près de ces nombres.

— Nouvelles recherches sur le phosphore noir; par M. Blondlot. — Toujours même embarras pour savoir au juste pourquoi du phosphore que l'on a des raisons pour croire d'une grande pureté noircit quand on le refroidit promptement. On a attribué cette propriété à la présence d'un métal.

M. Blondlot dit, avec raison, que l'on ne saurait confondre, comme on l'a fait, le véritable phosphore noir de M. Thenard avec du phosphore souillé par son mélange avec certains phosphures métalliques; car ces phosphures noircis restent aussi noirs pendant la fusion qu'après leur solidification.

Après la lecture de la Note de M. Blondlot, M. Paul Thenard, rappelant ses souvenirs, rapporte des expériences dont il a été témoin avec son père, et il en conclut que le phosphore noir, tel que son père l'a étudié, ne devait certainement sa propriété à aucun métal, mais à quelque modification allotropique, et il termine ainsi sa Note :

« Ne peut-on pas supposer que le phosphore noir de mon père devrait sa couleur à quelques traces de phosphore amorphe, qui, après avoir été entraîné dans la distillation, se maintiendrait en dissolution dans le phosphore ordinaire, tant que celui-ci serait en fusion, pour s'en séparer au moment de la solidification, et colorer alors la masse en brun si intense qu'elle semblerait noire?

S'il en était ainsi, la nécessité de ces distillations répétées s'expliquerait; il faudrait, en effet, attendre du hasard celle qui, réunissant les circonstances favorables, produirait le phénomène.

— Action de l'hydrogène pur sur le nitrate d'argent; par M. H. Pellet. — Voici la substance de la Note de l'auteur:

1° Une solution de nitrate d'argent neutre ou très-légèrement acide n'est pas réduite à froid par l'hydrogène pur;

2° Le nitrate alcalin (nitrate d'argent qui a été fondu) subit à froid un commencement de réduction proportionnelle à son alcalinité, et l'élévation de la température accélère l'action réductrice;

3° L'hydrogène est sans action sur une solution de nitrate acide, à chaud ou à froid;

4° L'azotite d'argent ne peut exister en présence de l'acide azotique, surtout à chaud.

— Recherches sur les phosphates solubles destinés à l'agriculture; par M. A. Millot. — Dans la fabrication des phosphates solubles dits *superphosphates*, une partie du phosphate, rendue soluble par l'acide sulfurique, devient quelquefois insoluble pendant le séchage du produit. L'acide phosphorique, devenu insoluble, a reçu le nom de *phosphate réduit* ou *rétrogradé*. On admet généralement aujourd'hui que ce phosphate réduit est du phosphate bicalcique, produit par plusieurs réactions distinctes:

1° Action de l'acide phosphorique mis en liberté sur le phosphate tricalcique inattaqué;

2° Action de l'acide phosphorique sur le carbonate de chaux qui a échappé à l'attaque de l'acide sulfurique;

3° Dédoublement du phosphate acide de chaux pendant la dessiccation en phosphate bicalcique et acide phosphorique libre.

L'auteur a entrepris une série de recherches sur cette question afin de l'élucider. Sa Note est importante et sera probablement, avec une communication précédente d'un autre auteur, l'objet d'une étude approfondie de M. Joulie, qui a traité le même sujet dans notre journal. Si une nouvelle note de M. Joulie nous arrive, nous la publierons, et son côté pratique aura certainement une grande valeur pour ceux de nos abonnés que ces questions intéressent. Nos lecteurs comprendront que nous avons trop peu de place dans ces *comptes-rendus* pour publier ici la Note complète de M. Millot.

— Sur la détermination directe du degré d'intensité des mélanges explosifs. Application de la méthode aux poudres à feu. Note de M. Chabrier, présentée par M. H. Sainte-Claire Deville.

— Action du brome sur l'acide bibromosuccinique, acide tribromosuccinique. Note de M. Edm. Bourgoin, présentée par M. Berthelot. — Lorsqu'on fait réagir le brome sur l'acide bibromosuccinique à une température voisine de 100 degrés, et en présence d'une quantité d'eau suffisante, on obtient simultanément les trois corps suivants : 1° l'acide tribomosuccinique; 2° l'acide bibromomaléique; 3° l'hydrure d'éthylène tétrabrome.

— Sur les alcools contenus dans les eaux sûres des amidonniers et dans les produits de la fermentation butyrique du glucose; par M. G. Bouchardat. — « Une certaine relation paraissant exister entre les phénomènes qui résultent de l'hydrogénation directe des matières sucrées à l'aide de procédés purement chimiques dont nous pouvons disposer dans nos laboratoires et ceux qui s'accomplissent sous l'influence des ferments, j'ai été conduit à rechercher la présence des mêmes corps parmi les produits de diverses fermentations des glucoses, et particulièrement de celles qui sont accompagnées d'un dégagement d'hydrogène pendant toute leur durée. J'ai spécialement étudié les produits qui existent dans les eaux sûres provenant de la fabrication de l'amidon de blé, et dans lesquelles Vauquelin a depuis longtemps signalé la présence de l'alcool. J'ai examiné de même les produits volatils neutres qui se forment pendant les fermentations lactique et butyrique du glucose : dans aucun cas, je n'ai pu déceler la présence de l'alcool isopropylique ; mais, au contraire, j'ai constaté la formation de quantités notables de l'alcool propylique normal. »

Suit le détail de l'analyse de l'auteur, que nous passerons, pour arriver de suite à la conclusion.

« Ainsi, l'eau sûre des amidonniers renferme de l'alcool ordinaire, de l'alcool propylique normal fournissant par oxydation de l'acide propionique et de l'alcool butylique; il ne contient pas d'alcool isopropylique; la proportion d'alcool propionique paraît être supérieure au tiers de la masse totale. Enfin cet alcool semble ne pas avoir d'action sur la lumière polarisée, contrairement à ce qui a lieu pour l'alcool propylique normal de la fermentation alcoolique.

Les produits alcooliques formés pendant la fermentation butyrique de la glucose présentent les mêmes propriétés que les précédents; ils sont formés par les mêmes produits; l'alcool ordinaire y est seulement en proportion plus grande, mais ils ne fournissent pas d'acétone par l'oxydation; ils ne renferment donc pas d'alcool isopropylique. »

— Sur le dosage de l'alcool dans l'eau, les vins et les liqueurs sucrées, par M. Salleron.

J'ai sous les yeux la Note présentée par M. Duclaux à l'Académie, dans la séance du 6 avril 1874, ayant pour objet l'indication d'un nouveau procédé de dosage de l'alcool dans les vins.

L'idée d'appliquer les phénomènes capillaires à certains essais quantitatifs n'est pas nouvelle, et je crois pouvoir en revendiquer la priorité. Dès 1861, j'ai énoncé les principales lois auxquelles se trouve soumis l'écoulement des liquides par gouttes, et j'ai signalé l'application que l'on pouvait en faire au dosage de l'alcool dans les vins et quelques autres liquides.

Le 6 mai 1868, j'ai lu devant la Société de pharmacie de Paris un mémoire concernant la même question, dans lequel j'ai fait connaître quelques-uns des résultats auxquels j'étais parvenu, et dont plusieurs sont très-imprévus. Je les avais déjà communiqués à M. Reveil qui les a publiés dans un mémoire présenté à l'Académie de médecine, le 22 octobre 1861, et qui renferme notamment le tableau du poids des gouttes nécessaires pour former 1 gramme.

On y trouve par exemple que :

Une goutte d'eau distillée à 15° C. pesant		50 milligrammes.
Une goutte d'eau sucrée à 10 pour 100 pèse.....		50 milligrammes.
— —	à 20 pour 100 pèse.....	50 —
— —	à 40 pour 100 pèse.....	50 —

Le sucre en dissolution dans l'eau ne change donc pas sensiblement le poids des gouttes.

L'acide chlorhydrique, à la densité de 1.17, fournit aussi des gouttes de 50 milligrammes; de même pour l'ammoniaque. Il est digne de remarquer que ces deux dernières dissolutions, dont l'une est plus lourde que l'eau et l'autre plus légère, possèdent cependant la même cohésion.

L'alcool à 86 degrés donne des gouttes pesant 16 milligrammes; toutes les teintures alcooliques préparées avec de l'alcool au même titre donnent des gouttes de même poids.

Les gouttes d'éther sulfurique à 60 degrés ne pèsent que 11 milligrammes, celles des teintures éthérées ont encore le même poids.

Toutes les huiles végétales donnent des gouttes pesant sensiblement 20 milligrammes.

Ces résultats sembleraient montrer que les corps, simplement dissous dans les liquides, n'en modifient pas la cohésion; mais d'autres dissolutions, comme celle de soude caustique à 36° Baumé, qui donne des gouttes de 64 milligrammes, viennent infirmer cette conclusion.

Dans les mélanges d'eau et d'alcool, le poids des gouttes diminue quand la richesse alcoolique augmente, et, pour chaque degré, les différences sont variables; elles sont très-considérables dans les liquides qui contiennent peu d'alcool et beaucoup d'eau.

J'ai constaté que, pour les vins ordinaires, les erreurs sont assez faibles, et j'ai pu employer le compte-gouttes pour résoudre une question particulière. Pour l'application de la dernière loi sur les boissons, l'octroi de Paris avait à rechercher si les vins présentés à l'entrée contenaient plus ou moins de 15 pour 100 d'alcool.

Le nombre des essais à exécuter faisait désirer un procédé rapide; je proposai l'emploi du compte-gouttes, et, dès le 1er janvier 1872, cet instrument a été mis en service régulier par l'administration. Dans les cas incertains seulement on a recours à la distillation.

Il résulte de ce qui précède que j'expérimente en pesant un certain nombre de gouttes, qui est ordinairement de 20. M. Duclaux propose de compter le nombre de gouttes que fournit un volume déterminé, 5 centimètres cubes, ce qui représente 100 gouttes d'eau distillée, si l'instrument a été ajusté de manière que chaque goutte pèse 5 centigrammes à la température de 15 degrés.

Il est facile de justifier le choix que j'ai fait de la pesée, et de montrer que le mode adopté par M. Duclaux n'est pas le plus exact.

Puisqu'il est établi que le poids des gouttes des diverses solutions sucrées ne change pas, bien que les additions de sucre fassent varier considérablement la densité, il faut en conclure que le volume de la goutte a été modifié dans le rapport inverse. Or, on sait que la proportion de sels dissous dans les vins varie beaucoup.

Pour tirer tout le parti possible du compte-gouttes, appliqué au dosage de l'alcool dans

les vins, il est donc nécessaire d'en distiller une petite quantité, et de déduire la richesse du poids des gouttes du produit distillé.

— Méthode générale pour la transformation des alcools en éthers nitrique; par M. E. Champion.

— Sur le phénylallyle; par M. R. Radziszewski. Note présentée par M. Wurtz.

— Sur le pyrogallol en présence des sels de fer; par M. E. Jacquemin. — Nous publierons cette note *in extenso*.

— Sur la matière colorante du vin; par M. E. Duclaux. — La matière colorante du vin, étudiée lorsqu'elle n'a pas encore subi l'action de l'air, est une substance transparente ayant la couleur et la consistance de la gelée de groseilles un peu ferme. Elle est soluble dans l'eau et l'alcool, auxquels elle donne une teinte gris de lin à peine sensible, que l'action d'une trace d'acide fait passer au rouge vif. Abandonnée quelque temps à l'air, surtout sous l'influence de la chaleur, elle absorbe l'oxygène, se fonce en couleur, devient de plus en plus insoluble dans l'eau, laisse déposer des pellicules qui, si l'on évapore complétement la solution, restent sous forme d'un enduit cohérent, opaque, se détachant en écailles par refroidissement.

A cet état, la matière est insoluble dans l'eau, mais elle est restée soluble dans l'alcool, qu'elle colore d'une belle teinte pourprée, même en l'absence des acides. Une addition d'eau, même considérable, ne la précipite pas d'abord; elle ne se sépare que peu à peu, sous l'influence du temps, et immédiatement, si à la solution hydro-alcoolique on ajoute une trace d'acide. Elle est, en effet, à cet état, moins soluble dans les liquides acidulés que dans les mêmes liquides neutres, a l'inverse de ce que l'on croyait jusqu'ici.

Le dépôt obtenu par l'action du temps ou par celle des acides donne, par la dessiccation, une substance dure, cohérente, à cassures conchoïdales, à reflets un peu métalliques : c'est le dernier terme des transformations que la matière colorante peut subir sans se détruire, et elle prend cette forme en vertu d'un simple changement moléculaire, d'une augmentation dans la cohésion, analogue à celles que présentent plusieurs précipités. L'oxygène de l'air ne joue aucun rôle dans ce phénomène.

Si l'on traite cette matière, après l'avoir pulvérisée, par quelques gouttes d'une solution concentrée de potasse, et si l'on chauffe, on voit d'abord la masse verdir, puis reprendre une teinte rouge.

Au bout de quelques instants, tout est dissous. La liqueur alcaline ainsi obtenue, traitée par un acide, laisse déposer de nouveau la matière colorante à un état demi-gélatineux, non-seulement pareille à ce qu'elle était avant l'action de la potasse, mais remontée pour ainsi dire, d'un cran dans l'échelle des modifications qu'elle peut subir; car elle a repris sa solubilité dans l'alcool, et peut la reperdre sous l'action du temps ou des acides.

Toutefois, cette opération doit être conduite rapidement; car la matière colorante en solution alcaline absorbe bientôt l'oxygène de l'air en se détruisant, ainsi qu'on l'a du reste observé depuis longtemps.

Ces faits me servent à expliquer les phénomènes de décoloration qui se produisent dans un vin qui vieillit, et à rendre compte de certains autres faits observés dans la pratique et restés assez obscurs jusqu'ici.

Je termine mon travail en comparant à la matière colorante du vin trois substances fréquemment employées comme teinture pour foncer la couleur des vins faibles ou à masquer des additions frauduleuses d'eau. Ce sont la *mauve*, le *Phytolacca decandra*, et le *carmin de cochenille*. J'indique les moyens de reconnaître leur présence dans le vin.

Pour la *mauve*, j'utilise l'action de l'oxygène sous l'influence duquel la matière colorante devient, à l'inverse de celle du vin, de plus en plus soluble dans l'eau.

Pour la *cochenille*, je mets à profit l'aspect caractéristique de cette teinture quand on l'examine au spectroscope. Les bandes d'absorption qu'elle produit sont essentiellement différentes de celles du vin.

Enfin, pour le *Phytolacca*, je le découvre au moyen de l'hydrogène naissant, qui le décolore subitement, tandis qu'il ne décolore le vin qu'avec une lenteur très-grande, et dont l'action présente en outre le caractère original que voici : c'est que la teinture de *Phytolacca*,

lorsqu'elle est mélangée au vin, entraîne la couleur de celui-ci dans sa destruction rapide, sous l'influence de l'hydrogène, tellement qu'avec un cinquième de la matière colorante du *Phytolacca* le vin se décolore dix fois plus vite que s'il était pur.

— Sur les acides volatils du vin; par M. E. Duclaux. — Le problème que je me suis posé dans le Mémoire que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie est le suivant : Étant donné un liquide de composition quelconque, renferment des quantités assez faibles, 1 à 2 décigrammes par litre, d'un mélange d'acides gras volatils, déterminer la nature, la quantité totale et les proportions relatives de ces divers acides.

J'ai utilisé, pour la solution de cette question, le procédé de distillation, avec fractionnement des produits, qui m'a déjà servi au dosage des acides gras formés pendant la fermentation alcoolique, et l'étude que j'en ai faite m'a conduit à poser les lois suivantes :

1° Quand on distille une solution étendue d'un acide volatil quelconque, on peut, moyennant quelques précautions, arriver à une régularité telle que les quantités d'acide qui passent avec un volume déterminé de liquide soient les mêmes, dans diverses opérations successives, à $^1/_{500}$ près.

2° Ces quantités d'acide distillé sont en outre exactement proportionnelles à la quantité totale d'acide que l'on a introduite dans la cornue.

3° Lorsque la quantité de liquide recueillie croît en progression arithmétique, les quantités d'acide qui y sont contenues croissent ou décroissent en progression géométrique. La raison de la progression est variable d'un acide à l'autre et va en décroissant au fur et à mesure qu'on s'élève dans la série. Elle est plus grande que l'unité pour l'acide formique et l'acide acétique, à peu près égale à 1 pour l'acide métacétique, plus petite que l'unité pour les acides butyrique et valérianique.

4° Lorsqu'on distille un mélange d'acides gras, chacun d'eux distille comme s'il était seul.

Ces lois, une fois démontrées, me conduisent à un procédé de dosage dont j'indique les détails d'une manière générale, et que j'applique ensuite à l'étude des vins.

Je trouve que ces liquides, lorsqu'ils sont sains, renferment de l'acide acétique, en proportions assez faibles, mélangé à $^1/_{12}$ ou $^1/_{15}$ d'acide butyrique, ce qui est, comme je le démontre, à peu près le rapport normal des acides gras principaux formés pendant la fermentation alcoolique. J'y trouve encore, d'une manière assez constante, de l'acide valérianique, dont la quantité ne dépasse pas 10 milligrammes par litre, et, en proportions presque infinitésimales, un acide gras supérieur que le manque de produits m'a empêché de déterminer.

Les diverses maladies du vin apportent à la composition de ce mélange d'acides des modifications de diverse nature.

La maladie du tourné ou de la pousse s'accompagne de la formation de quantités à peu près égales d'acide acétique et d'acide métacétique. Je le démontre d'une façon rigoureuse, en étudiant, par comparaison, deux échantillons d'un même vin : l'un chauffé et resté inaltéré, l'autre non chauffé et devenu malade. Je n'ai pas trouvé d'autres acides gras dans les produits de cette maladie, bien que j'aie opéré sur des vins renfermant 2^{gr}.55 d'acide acétique et 2^{gr}.60 d'acide métacétique par litre.

Pour la maladie de l'amertume, dont j'ai eu moins d'exemple, je trouve qu'elle développe de l'acide acétique, de l'acide butyrique et des traces d'acides gras supérieurs. La proportion d'acide butyrique formé est plus considérable que dans la fermentation alcoolique.

Les deux maladies de l'amer et du tourné doivent donc être considérées comme spécifiquement distinctes au point de vue des acides qu'elles produisent, comme elles le sont au point de vue de l'aspect des végétations qui leur donnent naissance.

Quant à la maladie de l'acescence, j'y reviendrai dans un travail spécial.

— Mouvement provoqué dans les étamines de mahonia et de berbéris; conditions anatomiques de ce mouvement. Note de M. E. Keckel, présentée par M. P. Duchartre.

— Sur la direction du vent en haute et basse région, pendant la tempête du 13 avril 1874; par M. Chapelas.

— M. le général Morin présente la première livraison du tome IV de la *Revue d'artillerie*,

et il signale entre autres mémoires importants deux notes de M. le capitaine Castan, attaché à la poudrerie du Bouchet, l'un de nos officiers les plus consommés dans l'art complexe de fabriquer les poudres et d'apprécier leurs effets à tous les points de vue du service.

Après avoir établi les conditions que doit remplir une poudre destinée aux canons rayés, l'auteur indique les moyens à employer pour obtenir les poudres dont la progression soit progressive et régulière. Il fait voir que la composition et, par suite, la quantité de chaleur développée dans la combustion restant les mêmes, on peut satisfaire aux conditions imposées pour la vitesse et pour la conservation des bouches à feu, en faisant varier, dans des limites convenables, quatre éléments dont le poudrier est maître, savoir :

La densité, l'épaisseur des grains, la surface d'inflammation et l'état de cette surface.

Quant à la poudre prismatique russe, il signale les défauts de sa fabrication et son manque d'homogénéité auquel on a pu remédier au Bouchet, sans toutefois faire disparaître ses inconvénients principaux.

Cette étude d'un officier parfaitement compétent pour examiner la question sous toutes ses faces montre, une fois de plus, que si les recherches de la chimie peuvent jeter beaucoup de jour sur l'ensemble des effets des matières explosives, les procédés et les conditions de la fabrication ont une influence prépondérante sur ceux des poudres dont la composition normale, adoptées depuis des siècles, est le résultat des longues observations des artilleurs de tous les pays.

Séance du 27 avril. — Quatrième mémoire sur la dynamique chimique; par M. Becquerel.

— Sur les mélanges réfrigérants; par M. Berthelot. — Ce mémoire, étant aussi curieux qu'important, nous le reproduirons *in extenso* dans le *Moniteur scientifique.*

— Études et expériences sur les sulfures : sulfures alcalins; par M. Berthelot.

— Sur les faisceaux de formes quadratiques et bilinéaires; par M. Kronecker.

— Note sur la décomposition du travail des forces; par M. A. Ledieu.

— La production de la gomme dans les arbres fruitiers considérée comme phénomène pathologique; par M. Ed. Prillieux. — L'étude que j'ai faite, dans un précédent mémoire, des phénomènes qui accompagnent la formation de la gomme dans les tissus, me permettra de décider aujourd'hui entre ces diverses opinions, et d'établir que l'écoulement de la gomme constitue une véritable maladie que je désignerai sous le nom de *gommose.*

Quand la gommose se déclare, la gomme apparaît dans des lacunes qui se creusent dans la zone cambiale, au milieu des jeunes tissus; cette apparition de la gomme est accompagnée de la formation de cellules particulières qui remplacent les fibres ligneuses au voisinage des points où se montrent les lacunes à gomme. Ces cellules, qui ont une structure analogue à celle des cellules des rayons médullaires, se remplissent comme elles de fécule.

Que se passe-t-il ensuite? D'une part, une exsudation de gomme à l'intérieur des vaisseaux, et parfois des fibres; d'autre part, apparition de la gomme, d'abord entre les cellules, par suite probablement d'une dégénérescence gommeuse de la matière intercellulaire, puis dans l'intérieur même de la paroi cellulaire dont les couches se séparent en feuillets distendus par la gomme.

L'étude des modifications qui se produisent dans les tissus où apparaît la gomme permet de distinguer le caractère dominant de la maladie et de voir comment, sous son influence, les fonctions normales sont détournées de leur destination ordinaire. Les substances alimentaires, mises en réserve dans les profondeurs des tissus, au lieu de servir à la croissance de la plante, sont employées pour la production de la gomme, et une partie va s'amasser, en attendant l'instant de sa transformation, autour des foyers gommeux qui paraissent agir sur l'organisme comme des centres d'irritation.

On pourrait comparer exactement ce qui se passe dans la formation des foyers de production de gomme aux effets que produit la piqûre d'un insecte et le dépôt d'un de ses œufs au milieu des tissus d'une plante.

Parmi les moyens curatifs proposés pour la guérison de la gommose, il en est un qui a pro-

duit de très-bons résultats, c'est la scarification de l'écorce. La scarification agit ici comme puissant dérivatif.

— Sur les courbes unicursales; par M. Painvin.

— Orbite de l'étoile double γ de la Vierge; par M. C. Flammarion.

— Sur les conclusions à tirer de l'application des théories thermo-chimiques aux corps explosifs en général et aux poudres de guerre en particulier; par M. F. Castan. — L'application des théories thermo-chimiques aux corps explosifs a fait voir la possibilité de calculer le travail emmagasiné dans ces corps. Les savantes recherches de M. Berthelot sur la formation thermique des composés oxygénés de l'azote ont fait faire un pas énorme à la question, en ce qui touche les poudres proprement dites, et permettent pour la chaleur développée par la combustion d'arriver déjà à des nombres suffisamment rapprochés de ceux que donne l'expérience, pour qu'ils puissent leur être substitués dans les cas où ceux-ci n'auraient pas été mesurés directement.

Mais, dans les applications des corps explosifs, c'est bien moins le travail total emmagasiné dans ces corps qu'il faut considérer que le travail qu'on peut en retirer d'une manière effective, et c'est à ce point de vue que nous examinons spécialement les poudres de guerre.

En effet, lorsqu'on brûle la poudre en vase clos, comme l'ont fait MM. Noble et Abel en Angleterre, on reconnaît que toutes les variétés de poudre qui ne diffèrent pas notablement par le dosage, mais qui sont douées de propriétés physiques fort diverses, telles que la densité, la grosseur des grains, l'état des surfaces, etc., donnent à peu près la même pression maximum de 5 à 6 tonnes par centimètre carré. On obtient des effets analogues avec des poudres dont le mode de trituration est différent, la composition restant la même.

Dans ces circonstances de déflagration, on peut dire que l'effet mécanique des poudres ne dépend que de leur composition et, par conséquent, de la quantité de chaleur qu'elles développent.

Mais il en est tout autrement dans le tir des bouches à feu, et toutes les expériences montrent que sous le rapport des effets de balistique intérieure et extérieure, les effets s'écartent considérablement des conséquences que l'on déduit de la théorie thermodynamique.

Le résultat de cette étude peut être résumé dans les conclusions suivantes :

1° Le dosage des poudres de guerre est fixé par les conditions de leur emploi, qui resserrent tellement ses variations que le calorimètre n'indique pas de différences réellement sensibles entre les diverses compositions et ne peut, par conséquent, servir à les classer utilement.

2° Les différences d'action des poudres ne proviennent presque complétement que de leurs propriétés physiques et de leur mode d'emploi dans les armes;

3° Avec les divers dosages admis pour les poudres de guerre, on peut communiquer aux projectiles des vitesses suffisantes pour qu'on ne prévoie actuellement de limites à l'accroissement de puissance d'une artillerie que dans les difficultés que l'on rencontre pour réaliser les diverses conditions de balistique et de service du matériel.

4° La faiblesse relative de l'énergie comburante de l'azotate de potasse constitue bien, ainsi que l'a fait voir M. Berthelot, une mauvaise utilisation de l'acide azotique dans la poudre de guerre. Mais, si l'on considère l'action de la poudre comme moteur dans les armes, ce défaut, loin de discréditer son dosage, explique au contraire la supériorité du salpêtre sur tous les autres azotates. Ces mêmes considérations montrent que le véritable progrès à effectuer dans la compostion des poudres consiste non-seulement dans l'introduction de corps renfermant plus de travail que l'azotate de potasse, mais bien dans l'application de ceux qui en auraient dégagé davantage encore dans leur formation.

— Sur la conductibilité thermique dans les roches et dans les corps en général; par M. Ed. Jannetaz.

— Détermination de l'âge de l'embryon humain par l'examen de l'évolution du système dentaire; par M. E. Magitot.

— MM. Crouzet et Colombat adressent un mémoire sur un moyen de rendre un navire insubmersible par une nouvelle application de l'air comprimé.

— M. Massot adresse une Note relative à un moyen de purifier les huiles minérales. Le procédé qu'il emploie consiste à soumettre les huiles à l'action d'un mélange d'alcool, d'acide

sulfurique et d'acide azotique en proportions convenables. L'auteur fait remarquer que le pétrole, ainsi purifié, est appelé à remplacer l'alcool dans un grand nombre de préparations, par exemple, dans la préparation des teintures d'un usage externe.

— Théorème concernant les équations aux différences partielles simultanées; par M. E. COMBESCURE.

— Construction directe du rayon de courbure de la courbe de contour apparent d'une surface qu'on projette orthogonalement sur un plan; par M. A. MANHEIM.

— Sur la limite du degré des groupes primitifs qui contiennent une substitution donnée; par M. C. JOURDAN.

— Éléments et éphéméride de la planète 127; par M. RENAN.

— Sur la loi élémentaire des actions électrodynamiques; par M. J. MOUTIER.

— Observations relatives aux expériences de M. Tyndall sur la transparence et l'opacité acoustiques de l'atmosphère; par M. BAUDRIMONT.

— Sur l'emploi de l'oxygène mêlé à l'air atmosphérique dans la respiration; par M. A. GAUDIN. — L'auteur rappelle qu'il a employé le gaz oxygène en 1832 sur des cholériques et que ce gaz aidait à la réaction et a contribué à sauver des malades arrivés à la dernière période. Depuis, il a opéré sur lui-même; l'oxygène ne l'a pas rendu moins sourd, mais lui produisait l'effet du vin de Champagne. — Avis aux amateurs.

— Sur une sépulture des anciens Troglodytes des Pyrénées; par MM. L. LARTET et CHAPLAIN-DUPARC.

— Études sur les propriétés des corps explosibles; par M. T.-A. ABEL. (Deuxième mémoire.) — Nous publierons ce mémoire *in extenso*.

Séance du 4 mai. — Sur la profondeur de la couche aimantée dans un barreau d'acier; par M. J. JAMIN. — « J'ai précédemment démontré que l'aimantation pénètre à une profondeur finie dans l'acier. Je vais aujourd'hui trouver la limite de cette profondeur et la loi du décroissement de l'intensité, depuis la surface jusqu'à cette limite. »

L'auteur, après avoir détaillé ses expériences, termine ainsi :

« En résumé, je crois pouvoir conclure de mes expériences que, dans une barre épaisse d'acier, il n'y a pas d'aimantation au centre; que les filets élémentaires ne commencent à apparaître qu'à une distance de 3 ou 4 millimètres de sa surface, mais qu'ils se multiplient et se resserrent de plus en plus contre sa surface libre. La loi du décroissement de la quantité magnétique est conforme à la formule $\frac{F}{a^y}$, et la totalité de magnétisme contenue dans une lame d'épaisseur y est $m = 25\left(1 - \frac{1}{(1.6)^y}\right)$. Cette quantité est nulle pour $y = o$, croît très-rapidement jusqu'à 1 et 2 millimètres, très-lentement ensuite. Pour une épaisseur infinie $m = 25$, ce qui n'est guère plus que pour 3 ou 4 millimètres, la valeur des coefficients m et a changera probablement avec la nature de l'acier et la longueur des lames; c'est une question réservée.

Si les aimants sont assez larges pour qu'on puisse négliger l'effet des bords, il faudra limiter leur épaisseur à 3 ou 4 millimètres; si elle était plus grande, l'effet n'augmenterait pas, et une portion de l'acier serait sans emploi; plus petite, on obtiendrait moins de magnétisme, mais le rapport de ce magnétisme au poids de l'acier augmenterait, car pour une longueur donnée L, ce magnétisme est proportionnel à la largeur A et à m. Le poids total est ALE d, et le rapport est :

$$\frac{mA}{p} = \frac{25\left[1 - \frac{1}{(1.6)^E}\right]}{LE\,d}$$

Or, si l'on développe la parenthèse en série, on trouve :

$$\frac{mA}{p} = \frac{25}{Ld}\left[l\,(1.6) - \frac{E}{1.2}\,l^2\,(1.6) + \ldots\right],$$

quantité qui augmente et tend vers une limite maxima, quand E diminue jusqu'à zéro. »

— Études et expériences sur les sulfures métalliques; par M. BERTHELOT.

— Observations sur la fécondation des batraciens urodèles ; par M. Ch. Robin.

— M. Ledieu adresse ses observations sur la dernière note de M. Faye relativement à un calcul de Pouillet.

— Suite des recherches de M. P.-A. Favre sur l'hydrogène. — L'auteur compare, dans ce Mémoire, les différences qui existent entre l'absorption de l'hydrogène par le palladium et celle du même gaz avec le noir de platine, et montre que les modes de fixation de ce gaz par l'un et par l'autre métal ne sont nullement comparables. Dans le dernier cas, avec le platine, l'hydrogène condensé n'a pas été modifié chimiquement ; dans le premier cas, avec le palladium, l'hydrogène a subi une modification allotropique avant de se combiner au palladium, et l'expérience permet de surprendre, pour ainsi dire, ce phénomène de transformation.

— M. Isidore Pierre envoie une Note sur l'action de l'eau distillée sur le plomb. — « J'ai fait passer un courant de vapeur d'eau dans un serpentin en plomb horizontal destiné à chauffer l'eau d'une caisse de fer-blanc ; l'admission de la vapeur et la quantité d'eau contenue dans la caisse étaient combinées de manière à ne condenser qu'une partie de la vapeur, dont le reste s'échappait dans l'atmosphère.

Pour nettoyer le serpentin, on fit passer de la vapeur pendant huit heures consécutives, puis on fit circuler la vapeur pendant trois jours de suite. L'eau condensée avait un aspect opalin, laiteux, et laissait déposer de l'hydrocarbonate de plomb. On a recueilli ainsi 34 litres d'eau qui, par filtration, ont donné $2^{gr}.54$ d'hydrocarbonate de plomb, soit par litre $0^{gr}.0747$.

L'eau filtrée, très-limpide, traitée par l'acide sulfhydrique, ne donnait que des signes douteux de la présence du plomb, tandis qu'elle devenait sensiblement louche par le carbonate d'ammoniaque. J'ai évaporé, après filtration, 1 litre de cette eau traitée préalablement par le carbonate d'ammoniaque : j'en ai obtenu $0^{gr}.00375$ de résidu plombeux qui, cette fois, prenait, en présence de l'acide sulfhydrique, sa teinte habituelle. »

M. Isidore Pierre termine en disant qu'il ne cherchera point une explication de ces faits ; qu'il se borne à les signaler.

Cette Note manque évidemment de renseignements. Quelle était la nature de l'eau ? En quel état était le serpentin ? On l'a nettoyé pendant huit heures et il a donné une eau laiteuse, opaline, qui était formée d'hydrocarbonate de plomb. Si la vapeur d'eau n'a fait que nettoyer le serpentin ayant cette croûte d'hydrocarbonate attachée à sa surface, elle n'a pas attaqué le plomb pour cela, et cela ne prouve rien. Ce qu'il faut avant tout, c'est d'avoir de l'*eau parfaitement pure*, privée de toute espèce de gaz, et d'essayer alors sa vapeur sur du plomb parfaitement exempt d'oxyde, de sulfure et de carbonate de plomb.

— M. Bouley fait un rapport sur la question de priorité soulevée par M. Mathieu contre M. Moncoq sur des appareils destinés à opérer la transfusion du sang. — M. Bouley, qui ne se sent pas à l'aise dans ce rapport, les renvoie cependant dos à dos, comme on dit au Palais.

— Sur l'illumination des corps opaques par la lumière neutre ou polarisée ; par A. Lallemand.

— Détermination de l'argile dans la terre arable ; par M. Th. Schloesing.

— Sur la gravitation, sur la cohésion et sur les distances des centres des molécules ; par M. G. West.

— Organogénie comparée de l'androcée dans ses rapports avec les affinités naturelles ; par M. Ad. Chatin.

— Influence des chaleurs printanières sur le phylloxera ; par M. Cornu.

— M. Boutin, ayant remarqué que les racines de la vigne attaquées par le phylloxera contenaient moins de potasse que celles qui sont restées pures des attaques de l'insecte, propose des engrais contenant de la potasse.

— Sur les intégrales des équations différentielles des courbes qui ont une même surface polaire ; par l'abbé Aoust.

— Phénomènes observés sur les satellites de Jupiter ; par C. Flammarion.

— Sur le pouvoir réfléchissant des flammes ; par M. J.-L. Soret.

— Influence de la présence de l'azote dans la fibre textile sur la fixation directe des couleurs d'aniline ; par M. E. Jacquemin. — Nous publierons cette note *in extenso*.

— Sur les phénomènes physiologiques observés dans les hautes régions de l'atmosphère ;

par M. Barral. — C'est une réfutation de quelques-uns des faits signalés dans la dernière ascension de MM. Crocé-Spinelli et Sivel.

— Sur l'étude des fumerolles de Nisyros et de quelques-uns des produits de l'éruption de 1873 ; par M. H. Gorceix.

— Nouvelle Note de M. Oré sur l'emploi de l'injection intra-veineuse du chloral et sur la cessation immédiate de l'anesthésie après l'opération, par l'application des courants électriques.

— Note sur le dosage de l'acide phosphorique ; par F. Jean. — « Le procédé de dosage de l'acide phosphorique que Lecomte a indiqué, il y a déjà plusieurs années, consiste à opérer la précipitation de l'acide phosphorique au moyen de l'acétate d'urane, dans la solution acétique du phosphate.

Comme la plupart des matières phosphatées renferment des phosphates de fer et d'alumine qui sont insolubles dans l'acide acétique, cet excellent procédé ne pouvait être employé pour l'essai des engrais, et son application est restée fort restreinte.

En combinant l'emploi de l'acide citrique et de l'acétate d'urane, je suis arrivé à le modifier de façon à obtenir un procédé de dosage de l'acide phosphorique rigoureux, applicable dans la grande majorité des cas et d'une exécution prompte et facile.

Voici comment j'opère : la matière phosphatée est dissoute dans l'acide azotique, et la solution, séparée par filtration des matières insolubles dans l'acide, est additionnée d'un léger excès d'ammoniaque, puis d'acide citrique qui dissout le précipité formé par l'ammoniaque et donne une solution acide, parfaitement limpide, que l'on fait bouillir quelque temps avec de l'acétate d'urane.

Il se forme un précipité jaunâtre de phosphate ammoniaco-uranique renfermant tout l'acide phosphorique qui était en solution.

Ce précipité, lavé à l'eau bouillante, desséché et calciné, contient 20.04 pour 100 d'acide phosphorique.

Pour contrôler l'exactitude de ce procédé et m'assurer que la présence du fer, de la chaux, etc., n'influe pas sur la précision du dosage, j'ai fait bouillir pendant une demi-heure 1 décigramme de pyrophosphate de magnésie pur avec de l'acide azotique, et, après avoir ajouté dans cette solution acide de la chaux, de l'alumine, du fer et de la silice, j'ai effectué le dosage de l'acide phosphorique en suivant la marche que j'ai indiquée plus haut.

Le pyrophosphate de magnésie employé pour le dosage renfermait $0^{gr}.128$ d'acide phosphorique ; j'ai obtenu $0^{gr}.635$ de phosphate d'urane, correspondant à 0.127 d'acide phosphorique.

En employant le molybdate d'ammoniaque et le dosage à l'état de pyrophosphate de magnésie, j'avais trouvé dans un phosphate natif 12.85 pour 100 d'acide phosphorique ; par le sel d'urane, j'ai obtenu 13 pour 100.

Ce procédé de dosage ne laisse donc rien à désirer sous le rapport de l'exactitude et de la rapidité d'exécution ; c'est le seul qui permette d'effectuer *directement* le dosage de l'acide phosphorique en présence de la chaux, du fer, de l'alumine, de la silice et de la magnésie ; aussi convient-il tout particulièrement pour l'essai des matières phosphatées et des engrais. »

— Sur l'aptitude mécanique des chevaux ; par M. A. Sanson.

— Sur la présence d'une cycadée dans le dépôt myocène de Koumi (Eubée) ; par M. G. de Saporta.

— Troisième communication de M. Abel sur les propriétés des corps explosibles. — Nous réunissons cette Note à la précédente.

Séance du 11 mai. — Remarques sur une Note de l'abbé Aoust, insérée dans le *Compte-rendu* de la dernière séance ; par M. J.-A. Serret. — D'après cette réclamation, l'abbé Aoust aurait enfoncé une porte ouverte depuis longtemps par M. Serret.

— M. Serret réclame aussi en faveur de M. Domenico Tessari l'insertion au *Bulletin bibliographique* d'une brochure importante qu'il a présentée au nom de ce savant dans une précédente séance.

— Sur la distribution intérieure du magnétisme dans un faisceau de plusieurs lames ; par M. J. Jamin.

— De la théorie carpellaire d'après des hippocastanées ; par M. A. Trécul.

— Idées générales sur l'interprétation mécanique des propriétés physiques et chimiques des corps ; par M. A. Ledieu.

— Sur la permanence d'intensité de la radiation calorifique du soleil. Mémoire de M. A. Duponchel.

— Mémoire sur la détermination des véritables corps simples par les actions des courants de la pile dans le voltamètre ; par M. E. Martin.

— Sur l'emploi mécanique de la chaleur ; par M. G. West.

— Sur les matières albuminoïdes ; par M. A. Commaille. — Nous publierons cette Note *in extenso*, que nous a envoyée l'auteur.

— M. Antony Guyard adresse une Note sur la théorie de la formation du nitre au Pérou. L'auteur, qui a signé longtemps dans le *Chemical News* d'excellents articles que nous avons reproduits dans le *Moniteur scientifique* sous le nom de Hugo Tamm, a habité pendant quelque temps le Pérou et a vu de ses propres yeux comment se produit la nitrification. Le *Compte-rendu* ne reproduit qu'un passage de quelques lignes de son intéressante Notice, et nous la reproduirons ici *in extenso* dans notre Journal, si l'auteur la retire de l'Académie où il l'a enterrée. *Enterrée* est le mot, à moins que M. Boussingault, que le sujet intéresse, ne veuille bien faire le rapport comme membre de la Commission.

— Suite du troisième Mémoire de M. F.-A. Abel, sur les propriétés des corps explosibles. Nous réunissons cette suite aux précédents Mémoires.

— Recherches sur la conifériné. Formation artificielle du principe aromatique de la vanille ; par MM. F. Tiemann et W. Haarmann. — Cette Note, envoyée par M. W. Hofmann et qui ne forme, au *Compte-rendu*, que deux pages, est extraite par les auteurs de leur Mémoire inséré dans le *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, dernier numéro paru. — Nous publions dans la livraison de ce mois le Mémoire complet qui porte le cachet de perfection de l'illustre chimiste, sous les yeux duquel il a été fait dans son laboratoire, de M. Hofmann.

— Sur les déclinaisons magnétiques absolues observées sur la côte de la mer Adriatique ; par M. Diamilla-Muller.

— Observations relatives au Mémoire de MM. Crocé-Spinelli et Sivel, sur leur ascension du 22 mars 1874 ; par M. Lartigue. — « J'ai donné sur le mistral une explication fondée sur un fait qui se produit très-souvent, mais que la présence des nuages empêche ordinairement d'apercevoir. Ce fait vient d'être observé dans tous ses détails par MM. Crocé-Spinelli et Sivel, pendant leur ascension du 22 mars 1874. Ces aéronautes ont, en effet, trouvé dans les régions supérieures de l'atmosphère des vents polaires, pendant que des vents tropicaux, accompagnés de nuages, soufflaient à la surface terrestre, circonstances qui ont été contestées jusqu'à ce jour, et sur lesquelles je me suis appuyé en donnant mon explication du mistral. »

— M. L. Giraud adresse une Note dans laquelle il expose um moyen d'empêcher l'action funeste de la gelée sur les vignes et d'arrêter le rayonnement en plaçant chaque cep sous un abri de toile maintenu par de petites balles de plomb.

— Comité secret à quatre heures et demie, levé à six heures trois quarts.

Séance du 18 mai. — Questions relatives à des séries de triangles semblables assujettis à trois conditions communes ; par M. Chasles.

— M. Serret présente le VIe volume des œuvres de Lagrange.

— M. Bertrand félicite M. Serret de cette belle et utile publication ; M. Gauthiers-Villlars a sa part des éloges comme éditeur.

— Sur les faisceaux magnétiques formés par des lames écartées ; par M. J. Jamin.

— Lettre de M. Faye, avec une réplique de M. E. Gautier.

— Nouvel appareil pour la transfusion du sang, proposé par M. Mathieu et présenté par M. Bouley. — Cette fois-ci, c'est M. Mathieu qui est bien l'inventeur et son appareil est reconnu supérieur par sa simplicité à celui de M. Moncoq.

— Idées générales sur l'interprétation mécanique des propriétés physiques et chimiques des corps (*suite*); par M. A. Ledieu.

— Sur quelques observations thermométriques pendant l'hiver, dans les Alpes; par M. E. Frankland.

— L'Académie procède à la nomination d'un associé étranger, en remplacement de feu M. de La Rive.

Au premier tour de scrutin le nombre des votants étant 49.

M. Tchébychef obtient.....	26	suffrages.
M. de Baer.....	13	—
M. de Candolle.....	8	—
M. Ollier.....	1	—
M. Tholozan.....	1	—

M. Tchébychef est élu et sa nomination sera soumise à l'approbation du Président de la République.

Une seconde nomination a lieu pour un correspondant dans la section de médecine et chirurgie, en remplacement de feu M. Guyon.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 47.

M. Ollier obtient.....	37	suffrages.
M. Tholozan.....	6	—
M. Desgranges.....	3	—
M. Stolz.....	1	—

M. Ollier est élu. Même cérémonie pour l'approbation de son élection.

— De l'influence des ferments sur les maladies chirurgicales; par M. Alphonse Guérin. — C'est le même mémoire, avec plus d'affirmations encore en faveur de l'influence des germes.

— Sur les combinaisons de l'acide arsénique et de l'acide molybdique; par M. H. Debray.

— Sur l'emploi de la grenaille de fer pour remplacer la grenaille de plomb dans le rinçage des bouteilles; par M. Fordos. — Conséquent avec l'action qu'il a reconnue au plomb, l'auteur propose cette substitution, qui éloigne tout danger. Nous ajouterons que le système des grenailles en général n'a aucune utilité et que, dans les laboratoires de chimie où l'on a besoin de flacons très-propres, on sait bien les laver sans cela.

— Sur l'amidon soluble; par M. Musculus. — Cette note est loin d'être claire; impossible de la résumer, car, après l'avoir lue attentivement, on ne la comprend pas.

— Sur la transmission de l'irritation d'un point à un autre dans les feuilles du drosera; par M. Ziegler.

— M. Secretan prie les membres de la commission du passage de Vénus, de vouloir bien examiner l'objectif astronomique qu'il a présenté, ainsi qu'un objectif nouveau qui pourrait être comparé utilement à ceux dont la commission dispose. Cette demande est accueillie avec faveur et avec un intérêt tout particulier.

— Sur le choc des corps; par M. G. Darboux. Cette note est présentée par M. Bertrand.

— Sur la température du Soleil; par M. J. Violle. — Note présentée par M. H. Deville.

— Études sur les chronographes électriques et recherches sur l'étincelle d'induction et les électro-aimants; par M. Marcel Deprez.

— Sur les mouvements de l'air dans les tuyaux; par M. Ch. Bontemps.

— Études sur les propriétés des corps explosibles; par F. A. Abel. Quatrième mémoire. — Il nous semble que MM. les secrétaires nous font bien attendre cette publication de M. Abel. Nous réunirons ce mémoire aux précédents et les ferons paraître d'un seul trait.

— Sur la décomposition du tungstate et du molybdate de soude par le sel ammoniac; par M. F. Jean. — Nous insérerons cette note intéressante dans un de nos prochains numéros.

— Sur la constitution des argiles; par M. Th. Schlosing.

— Sur l'identité du bromoxaforme et de l'acétone pentabromée; par M. E. Grimaux.

— Études expérimentales sur l'influence des injections de bile sur l'organisme; par MM. V. Feltz et E. Ritter.

— Sur le pied de derrière de l'hyonodon pariensis; par M. G. Vasseur.

MÉMOIRES DE M. A.-W. HOFMANN.

Traduits de l'allemand pour le *Moniteur scientifique* par M. Auguste Guerout.

Synthèse de l'essence de *Cochlearia officinalis*.

L'essence de cochléaria a déjà été l'objet d'un certain nombre de recherches. Abstraction faite des premiers travaux sur ce sujet, travaux qui n'ont mis en évidence aucun fait intéressant, nous croyons devoir indiquer ici brièvement les recherches de MM. J. E. Simon (1) et Otto Geiseler (2). Le premier a mis hors de doute la grande analogie qui existe entre l'huile de cochléaria et l'essence de moutarde; il a démontré que la désulfuration de cette huile éthérée est accompagnée de la formation de composés basiques; qu'elle forme avec l'ammoniaque une combinaison cristalline analogue à la thiosinnamine, et enfin que ce dérivé ammoniacal peut donner naissance à de l'acide sulfocyanhydrique. D'après M. Simon, l'huile de cochléaria bout entre 156 et 159 degrés, tandis que le point d'ébullition de l'essence de moutarde est de 148 degrés. Une telle différence suffit à distinguer nettement les deux essences.

Dix-sept ans plus tard, M. Geiseler, loin de faire avancer la question, n'a contribué, au contraire, qu'à l'obscurcir. En s'appuyant sur des analyses fausses (3), il est arrivé à cette conclusion, que l'essence de cochléaria est un corps oxygéné exempt d'azote qu'il considérait comme un oxysulfure d'allyle.

Nous avons déjà, dans une courte note (4) présentée à la Société chimique, montré la fausseté de cette assertion. L'essence de cochléaria ne contient pas moins de 12 pour 100 d'azote, et il n'y a qu'à étudier la manière dont elle se comporte avec l'ammoniaque et les amines, l'acide sulfurique et les agents de désulfuration, pour reconnaître sans la moindre difficulté que l'on a affaire à un corps parfaitement analogue à l'essence de moutarde.

L'essence de cochléaria qui nous a servi dans nos recherches provenait de la fabrique bien connue de MM. Sachse et Comp., à Leipzig; elle avait été préparée dans le laboratoire même de la fabrique, et son authenticité ne pouvait être mise en doute. Après plusieurs distillations fractionnées, nous en avons retiré un produit bouillant entre 159 et 160 degrés, dont l'analyse, que nous ne considérions que comme provisoire à cause du peu de matière à notre disposition, nous conduisit à la formule :

$$C^5H^9AzS = \left\{\begin{matrix} C^4H^9 \\ CS \end{matrix}\right\} Az.$$

d'après laquelle l'essence de cochléaria serait dans la série butylique le corps correspondant à l'essence de moutarde.

Nous avons à plusieurs reprises essayé par de nouvelles analyses de confirmer cette formule; mais le peu de matière que nous avions à notre disposition nous avait toujours empêché de réussir. Nous avons pu enfin atteindre notre but, grâce à l'obligeance de M. Jühlke, directeur du jardin de Postdam, qui a eu la bonté de faire semer plusieurs carrés de cochléaria, et a mis à notre disposition environ 50 kilogrammes de plantes fraîches. Le docteur E. Mylius a bien voulu se charger de l'extraction de l'essence contenue dans les plantes. Il a

(1) J. E. Simon. *Poggendorff's Annalen*, t. L, p. 377.

(2) Otto Geiseler. *De cochlearia officinali, ejusque oleo dissertatio*; Berol., 1857.

(3) Geiseler a recherché l'azote en chauffant la substance avec du sodium métallique et cherchant à transformer en bleu de Prusse le cyanure qui aurait dû se former en présence de l'azote. Mais il a oublié que le soufre aussi agit sur le sodium et peut empêcher sa combinaison avec l'azote. D'ailleurs, les nombres qu'il a obtenus pour le soufre et le carbone, et dont il a déduit les formules $C^6H^{10}SO$ et $C^6H^{10}SO,AzH^3$, montrent qu'il a opéré avec des produits impurs.

(4) Hofmann. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. II, p. 102.

divisé le tout en quatre portions de 12 kilogrammes $^1/_2$ chacune; puis, après avoir haché les plantes et en avoir fait avec de l'eau une pâte claire, il a distillé chaque lot à feu nu dans un alambic en cuivre. Le rendement fut des plus satisfaisants. On obtint en effet 17 grammes d'huile bouillant entre 158 et 165 degrés, et présentant toutes les propriétés du produit précédemment étudié. Le rendement aurait sans doute été plus considérable si on avait opéré avec un alambic émaillé à l'intérieur, car les parois intérieures de l'appareil s'étaient pendant la distillation recouvertes d'une couche de sulfure de cuivre.

Après plusieurs distillations fractionnées, nous avons obtenu un produit bouillant entre 161 et 163 degrés, dont l'analyse a donné des nombres s'accordant bien avec ceux obtenus précédemment; de sorte que la composition de l'essence nous semble bien établie. A la formule du sulfocyanate de butyle correspondent les valeurs suivantes :

	Théorie.		Expérience I	II	III	IV
C^5	60	52.17	53.06	52.77	52.79	.....
H^9	9	7.83	7.90	7.86	7.95	.....
Az	14	12.17	.....	.....	.....	11.95
S	32	27.83	.....	.....	.....	.....
	115	100.00				

Cette formule est encore confirmée par l'examen de la combinaison ammoniacale.

Quand on laisse pendant longtemps l'essence de cochléaria en contact avec de l'eau, et surtout lorsqu'on a soin d'agiter de temps en temps le mélange, l'essence finit par disparaître au bout de quelques jours. Si on opère à 100 degrés, dans un tube scellé, la solution se fait en quelques heures. Cette liqueur dépose de belles aiguilles blanches, fusibles à 134 degrés, et qui sont une combinaison de l'essence avec l'ammoniaque. Cette urée sulfurée se dissout aisément dans l'alcool et dans l'éther; elle a pour formule :

$$C^5H^{12}Az^2S = C^5H^9AzS, AzH^3.$$

	Théorie.		Expérience. I	II	III	IV	V
C^5	60	45.45	45.10	45.44	.....	.....	.....
H^{12}	12	9.09	8.95	9.28	.....	.....	.....
Az^2	28	21 22	.....	.....	21.74	.....	.....
S	32	24.24	.....	.....	.....	24.10	24.09
	132	100.00					

Pour enlever toute espèce de doute sur la composition de ce corps, nous avons préparé et étudié l'ammoniaque composée correspondant à l'essence de cochléaria. Dans ce but, nous avons chauffé l'huile brute avec de l'acide sulfurique concentré. Il s'ensuivit une violente réaction accompagnée d'un dégagement d'oxysulfure de carbone, puis d'acide sulfureux; il se déposa en outre une quantité notable de charbon, ce qui montre que l'huile de cochléaria contient d'autres composés que le sulfocyanate de butyle. Le produit obtenu fut un sulfate d'amine, dont il fut aisé de précipiter la base au moyen d'un alcali. En traitant cette base par l'hydrate de potasse et la laissant ensuite en contact avec du sodium en fils fraîchement préparés, nous avons obtenu un liquide transparent, incolore, très-mobile, et bouillant à 63 degrés.

L'analyse montra que cette base était de la butylamine :

$$C^4H^{11}Az = \left\{ \begin{matrix} C^4H^9 \\ H^2 \end{matrix} \right\} Az.$$

	Théorie.		Expérience.
C^4	48	65.75	65.28
H^{11}	11	15.07	15.24
Az	14	19.18	
	73	100.00	

et nous avons eu ainsi une autre preuve que nous avions bien affaire à un corps appartenant à la série butylique :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^9\\CS\end{matrix}\right\}Az + H^2O = \left\{\begin{matrix}C^4H^5\\H^2\end{matrix}\right\}Az + CSO.$$

La butylamine ainsi obtenue, traitée par le sulfure de carbone et le bichlorure de mercure, a donné un sulfocyanate dont le dérivé ammoniacal présente exactement le même point de fusion que celui que l'on obtient directement avec l'essence de cochléaria.

Lorsque l'on veut, comme nous avons dû le faire, obtenir au moyen de la butylamine la plus grande quantité possible de sulfocyanate de butyle, il est bon d'opérer avec des quantités pesées, parce qu'un excès de sublimé détruit en partie le produit formé. Le mieux est de peser la butylamine à l'état de chlorhydrate; on précipite ensuite la base, on la sature de sulfure de carbone jusqu'à disparition de toute réaction alcaline et on distille le sel avec du sublimé corrosif en employant 1 molécule de chlorure de mercure pour 2 molécules de base. La moitié de la butylamine reste alors dans le ballon à l'état de chlorhydrate.

Si l'on considère qu'il y a quatre alcools butyliques isomères, on se trouve conduit à se demander duquel de ces quatre alcools dérive l'essence de cochléaria.

Pour ce qui est de l'alcool butylique, le plus facile à préparer, de l'alcool isobutylique (isobutylcarbinol), nous avons déjà communiqué quelques résultats (1). Nous avons montré que le sulfocyanate d'isobutyle donne avec l'ammoniaque une thiosinnamine très-bien cristallisée, mais fondant à 90 degrés, ce qui prouve déjà que l'essence de cochléaria ne dérive pas de l'alcool isobutylique. Le sulfocyanate d'isobutyle a en outre été préparé de nouveau dans notre laboratoire par M. K. Reimer, et cet observateur a trouvé que l'isobutylamine employée à cette préparation a son point de fusion entre 62 et 65 degrés; que le sulfocyanate obtenu bout entre 161 et 163 degrés, et que le dérivé ammoniacal de cet éther fond entre 90 et 91 degrés. Dernièrement, MM. Mac-Hughes et H. Römer, le premier en distillant avec du cyanate de potasse un sulfosel d'isobutyle, le second en traitant par l'ammoniaque l'iodure d'isobutyle, ont obtenu de grandes quantités d'isobutylamine et de ses dérivés, de sorte que nous avons pu vérifier les nombres indiqués plus haut. L'amine bout à 65°.5; le sulfocyanate présente à 14 degrés une densité de 0.9638, et bout à 162 degrés; le dérivé ammoniacal enfin fond à 93°.5.

L'essence de cochléaria ne dérive pas davantage de l'alcool butylique normal. L'alcool sur lequel nous avons opéré pour établir ce fait est dû à l'obligeance du docteur Hans Brackebusch, qui a, pour l'obtenir, répété le beau travail de MM. Lieben et Rossi (2).

L'alcool fut d'abord transformé en iodure de butyle et en cyanate de butyle, et servit ainsi à préparer l'amine. En traitant ce dernier corps par le sulfure de carbone, etc., on obtint ensuite le sulfocyanate d'alcool butylique normal. Ce produit bout à 167 degrés et donne avec l'ammoniaque un composé cristallin fondant à 79 degrés.

C'est en prenant pour point de départ de nos expériences l'alcool butylique secondaire, le méthyléthylcarbinol, que nous avons enfin pu opérer la synthèse de l'essence de cochléaria. On sait que l'iodure de cet alcool butylique secondaire a été obtenu par M. de Luynes (3) en traitant par l'acide iodhydrique concentré, par un alcool de la série quaternaire, l'érythrite (4) de

(1) 960 grammes d'un mélange de butyrate et de formiate de chaux ont fourni 250 grammes d'aldéhyde butylique brute et 130 grammes du même produit purifié. Celui-ci a donné à son tour 65 grammes d'alcool butylique et 52 grammes d'iodure de butyle, qui, après transformation en cyanate et cyanurate, a produit 6^{gr}.5 de sulfocyanate de butyle normal pur.

(2) Lieben et Rossi. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 137.

(3) De Luynes. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXV, p. 252.

(4) Nous nous sommes servi, pour préparer l'érythrite, du *roccella tinctoria* et du *roccella fuciformis*, tels qu'on les emploie dans les fabriques d'orseille de MM. Fraenkel et Runge, de Berlin, et Th. Wurtz, de Leipzig. Après divers essais, nous avons adopté comme donnant les meilleurs résultats le traitement par un lait de chaux étendu. Le liquide fut ensuite décanté rapidement et traité par l'acide chlorhydrique; on lava avec soin le précipité gélatineux ainsi obtenu, on le fit bouillir pendant plusieurs heures avec de l'eau de chaux, on filtra le liquide contenant de l'érythrite et de l'orcine pour éliminer le carbonate de chaux. Cette liqueur, filtrée,

M. Stenhouse (1), et a plus tard fourni à Lieben (2) le sujet d'importantes recherches. Ce chimiste, en prenant l'éther comme point de départ, est arrivé à faire la synthèse de l'iodure et a ainsi établi d'une façon indiscutable la constitution de l'alcool en question. N'ayant pas pu trouver dans le commerce une quantité suffisante d'érythrite, nous avons prié M. L. Reimann d'entreprendre la préparation de ce corps et nous le remercions ici du zèle qu'il a apporté dans ce travail, ainsi que dans la production des dérivés de ce produit.

Pour transformer en amine l'iodure de butyle bouillant à 118 degrés, nous avons employé d'abord à titre d'essai deux procédés : nous avons traité l'iodure, d'une part, par le cyanate d'argent; de l'autre, par l'ammoniaque. Les deux méthodes nous ont donné la base cherchée avec formation d'une petite quantité de butylène, et finalement nous avons donné la préférence au traitement par l'ammoniaque.

Le produit principal est un composé primaire et il ne se forme pas de base quaternaire. Pour préparer le sulfocyanate, nous avons employé la fraction de cette base distillant au-dessous de 120 degrés. Le sulfocyanate d'alcool butylique secondaire est un liquide incolore, transparent, d'une densité de 0.944 à 12 degrés, présentant l'odeur caractéristique de l'essence de cochléaria et bouillant à 159°.5. On a vu plus haut que le point d'ébullition de l'essence naturelle est compris entre 159 et 163 degrés. Chauffé à 100 degrés pendant quelques heures avec une solution d'ammoniaque, ce sulfocyanate donne un composé bien cristallisé, fondant à 133 degrés, c'est-à-dire à une température plus basse de 1 degré que le composé analogue obtenu avec l'huile de cochléaria. Il n'y a donc plus de doute que *l'essence de cochlearia officinalis est l'isosulfocyanate de l'alcool butylique secondaire.* La formule suivante donne une idée de la constitution de ce corps :

$$S = C = Az - \underset{\underset{H}{|}}{\overset{CH^3}{\overset{|}{C}}} - CH^2 . CH^3$$

Nous avons fait aussi quelques essais dans le but de préparer le sulfocyanate de l'alcool butylique tertiaire, du triméthylcarbinol, mais ayant déjà réussi à opérer la synthèse de l'essence de cochléaria, ces recherches n'avaient plus pour nous qu'un médiocre intérêt et il en est résulté qu'elles sont demeurées incomplètes.

Nous donnerons cependant les quelques détails suivants dans l'intérêt de ceux qui voudraient plus tard étudier cette question.

L'iodure butylique tertiaire (préparé avec l'iodure de l'alcool butylique de la fermentation en le transformant en butylène et dissolvant ensuite ce corps dans l'acide iodhydrique concentré) fut traité dans une solution éthérée par le cyanate d'argent. La liqueur éthérée sentait le butylène et l'acide cyanique. En ajoutant à cette liqueur une solution alcoolique d'ammoniaque, on n'obtint que de l'urée *ordinaire*, dont la nature fut confirmée par une analyse. En reprenant l'expérience à une basse température, on obtint avec 5 grammes d'iodure tertiaire 1^{gr}.5 d'urée; la théorie indiquait 1^{gr}.63.

Nous ne fûmes pas plus heureux en essayant de préparer l'amine de l'alcool tertiaire par l'action de l'ammoniaque sur l'iodure, soit à la température ordinaire, soit à 100 degrés. Dans les deux cas, nous avons obtenu de l'iodure d'ammonium et du butylène plus ou moins condensés.

Nous avons enfin essayé de préparer cette amine d'après le procédé indiqué par M. Linne-

fut alors évaporée, traitée par l'acide carbonique pour précipiter toute la chaux, puis l'évaporation fut continuée jusqu'à consistance sirupeuse, et le liquide mêlé avec du sable et traité par l'éther pour enlever l'orcine. On épuisa ensuite par l'eau le sable et on obtint ainsi une solution d'érythrite que l'on concentra et précipita par l'alcool ; le précipité fut lavé à l'alcool froid, puis redissous dans l'eau, traité à chaud par le noir animal, et enfin mis à cristalliser.

La transformation de l'érythrite en iodure de butyle a été faite exactement d'après les données de M. de Luynes : 50 grammes d'érythrite, traités par 650 grammes d'acide iodhydrique (densité = 2), ont fourni 72 grammes d'iodure de butyle pur bouillant à 118 degrés.

(1) Stenhouse. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVIII, p. 55.

(2) Lieben. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 236.

mann (1); mais nous n'avons pu arriver à un résultat satisfaisant. Nous avons converti l'iodure d'isobutyle en le cyanate correspondant en le traitant par le cyanate d'argent. Le produit obtenu présenta des propriétés différentes de celles indiquées par M. Linnemann, tandis que le sel double d'argent préparé par ce chimiste n'est soluble ni dans l'éther ni dans l'alcool; le cyanate que nous avons obtenu ainsi que le cyanurate correspondant se dissolvaient dans l'alcool. Pour préparer l'amine, nous avons, selon les indications de Linnemann, chauffé avec de la potasse dans des tubes à combustion le cyanate, sans le séparer de l'iodure d'argent, et condensé dans l'acide chlorhydrique les vapeurs ammoniacales produites. Dans d'autres cas, nous avons opéré en séparant le cyanate de l'iodure par l'alcool.

L'amine obtenue par l'un ou l'autre de ces procédés ne présentait pas un point d'ébullition constant; le corps préparé directement avec le sel d'argent bouillait entre 56 et 70 degrés; celui que l'on avait obtenu en isolant le cyanate entre 50 et 70 degrés.

Dans les deux cas, la plus grande partie du liquide passait à la distillation entre 60 et 70 degrés. M. Linnemann donne 45 à 46 degrés comme point d'ébullition de son amine d'alcool butylique tertiaire.

Nous avons ensuite transformé ces amines en sulfocyanates et ceux-ci en thiosinamines. Là encore nous avons pu reconnaître que nous avions affaire à des mélanges; les points d'ébullition et de fusion des produits obtenus n'étaient nullement constants. Les cristaux du composé ammoniacal fondaient d'abord à 80 degrés; puis, après avoir été purifiés par cristallisation, leur point de fusion s'éleva à 90 degrés. Il semble résulter de là, aussi bien que de toutes leurs propriétés, que l'amine obtenue consistait principalement en isobutylamine.

Sur le sulfocyanate de crotonyle.

Après avoir essayé vainement dans nos recherches sur l'huile de cochléaria de préparer cette essence au moyen des deux alcools butyliques primaires, il nous vint plus d'une fois à l'idée qu'il se pourrait que l'essence de cochléaria ne fût pas un dérivé butylique, mais un homologue non saturé de l'essence de moutarde, le sulfocyanate de crotonyle. Quoique la quantité d'hydrogène trouvée tant dans l'essence de cochléaria elle-même que dans sa combinaison avec l'ammoniaque exclût pour ainsi dire cette hypothèse, nous n'étions pas fâché que le hasard nous fournit l'occasion de la vérifier en préparant le sulfocyanate de crotonyle.

Pour compléter des recherches que nous avons publiées il y a quelque temps sur la propylendiamine, nous entreprîmes de même l'étude des dérivés butyléniques et amyléniques, et, avec l'aide du docteur Römer, nous dirigeâmes d'abord nos recherches vers l'étude de la butylendiamine. Environ 600 grammes d'iodure d'isobutyle furent transformés en butylène en les traitant par la potasse alcoolique; on agita ensuite ce butylène avec de l'eau bromée et on obtint 290 grammes de bromure de butylène bouillant entre 148 et 149 degrés. Ce bromure est facilement attaqué à 100 degrés par une solution alcoolique d'ammoniaque. En opérant dans un tube fermé à la lampe, on observe au bout de quelques heures un dépôt de bromure d'ammonium. Si, alors, on ajoute de l'eau à la solution alcoolique encore fortement ammoniacale, on en précipite un corps bromuré très-volatil qui ne subit aucune altération quand on le chauffe à 100 et 200 degrés avec une solution alcoolique d'ammoniaque, même en prolongeant l'opération pendant plusieurs jours. Les résultats précédemment obtenus avec la série de l'éthylène faisaient prévoir dans le cas du butylène la formation de produits très-complexes, car, outre la butylène diamine, on devait s'attendre à la formation de dibutylendiamine et même aussi d'une triamine butylénique; mais, dans le cas présent, le nombre des composés produits obtenus s'accrut encore par la formation d'une série de monamines et de crotonylamine produite évidemment par suite d'un dégagement d'acide bromhydrique et d'une substitution du groupe AzH^2 au brome du monobromure ainsi formé. En traitant par un alcali le produit de la réaction, on obtint un liquide basique passant à la distillation entre 80 et 300 degrés.

Nous ne pouvions, à cause de la quantité de matière que nous avions entre les mains, songer à séparer ces différentes bases par distillation fractionnée; aussi eûmes-nous l'idée d'uti-

(1) Linnemann. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXII, p. 19.

liser ce produit en le traitant de manière à en retirer du sulfocyanate de crotonyle. Dans ce but, le mélange des bases fut soumis à la distillation. De temps en temps, on en prélevait une goutte que l'on faisait bouillir avec de l'alcool et du sulfure de carbone, puis on évaporait l'alcool et il restait un résidu aqueux que l'on chauffait avec une solution de bichlorure de mercure pour voir s'il se formait du sulfocyanate. Au-dessus de 120 degrés, le liquide distillé ne produisit plus de sulfocyanate et fut en conséquence mis à part. Les premières portions passées à la distillation étaient évidemment formées en majeure partie de crotonylamine ; elles furent transformées en sulfocyanate avec toutes les précautions indiquées dans le mémoire précédent. On obtint ainsi un liquide incolore, transparent, bouillant vers 179 degrés et doué d'une odeur pénétrante rappelant celle de l'essence de moutarde, mais bien distincte de celle de l'essence de cochléaria. Ce corps était du sulfocyanate de crotonyle, comme l'a montré son analyse et celle de la thiosinamine correspondante.

A la formule :

$$C^5H^7AzS = \left\{\begin{matrix} C^4H^7 \\ CS \end{matrix}\right\} Az$$

correspondent les valeurs suivantes :

	Théorie.		Expérience. I	Expérience. II
C^5	60	53.09	52.74	.....
H^7	7	6.19	6.13	.....
Az	14	12.40	.....	.....
S	32	28.32	.....	28.08

Au contact d'une solution aqueuse d'ammoniaque, le sulfocyanate de crotoxyle se convertit bientôt en une belle combinaison cristalline très-analogue à la thiosinamine proprement dite, mais présente un point de fusion beaucoup plus élevé que cette dernière. Elle fond en effet à 85 degrés, tandis que le point de fusion du composé allylique est de 70 degrés. Ce composé ammoniacal a été également l'objet d'une analyse. A la formule :

$$C^5H^{10}Az^2S = \left\{\begin{matrix} C^4H^7 \\ CS \end{matrix}\right\} Az, H^3Az$$

correspondent les valeurs suivantes :

	Théorie.		Expérience.
C^5	60	46.15	46.33
H^{10}	10	7.69	7.65
Az^2	28	21.54	.....
S	32	24.62	.....
	130	100.00	

La quantité de crotonylamine produite par l'action de l'ammoniaque sur le bromure de butylène est faible relativement à la proportion des autres produits formés. Comme la crotonylamine ne se forme qu'indirectement au moyen du bibromure de butylène ($C^4H^8Br^2$) et que sa formation est, au contraire, directe au moyen du bromure de crotonyle (C^4H^7Br), qui se produit par suite d'un dégagement d'acide bromhydrique, nous avons essayé de mettre d'abord ce monobromure en liberté au moyen d'une solution alcoolique de potasse. Nous l'avons en effet obtenu sous forme d'un liquide bouillant vers 90 degrés ; mais toutes les tentatives que nous avons faites de le convertir en crotonylamine au moyen de l'ammoniaque sont demeurées infructueuses. Le bromure de crotonyle reste complétement inattaqué.

Le corps volatil produit dans l'action de l'ammoniaque sur le bromure de butylène et précipité par l'eau ayant été reconnu pour du bromure de crotonyle, il s'ensuit que la crotonylamine ne se produit que quand l'ammoniaque agit sur le bromure à l'état naissant.

Malgré le peu de matière que nous avons à notre disposition, nous pensons pouvoir pousser plus loin l'étude des dérivés du crotonyle, ou, au moins, celle de la crotonylamine.

Nous indiquerons encore que le bromure d'amylène, quand on le soumet au même traitement, donne lieu à une réaction analogue ; il se forme un sulfocyanate d'un point d'ébullition élevé et répondant probablement à la formule :

$$C^6H^9AzS = \left\{\begin{matrix} C^5H^9 \\ CS \end{matrix}\right\} Az.$$

En présence de la façon dont s'accroît la liste des composés homologues de l'essence de moutarde, nous avons été porté à rechercher l'existence d'un sulfocyanate de vinyle et de la vinylamine. Nous avions déjà à plusieurs reprises, dans le cours de nos recherches sur les bases éthyléniques, recherché l'existence d'une amine vinylique, mais sans jamais en rencontrer de traces. Appuyé sur les résultats fournis par le composé crotonylique, nous avons de nouveau traité par une solution alcoolique d'ammoniaque de grandes quantités de bromure d'éthylène, puis, après avoir décomposé le produit par la potasse, nous avons distillé et recueilli les premières parties très-ammoniacales du liquide distillé. La vinylamine, s'il s'en était formé, devait être contenue dans cette liqueur. Et en effet, chaque fois qu'on traitait une petite quantité du liquide par le sulfure de carbone et le sublimé, on obtenait de petites gouttes d'un sulfocyanate donnant avec l'ammoniaque un composé cristallisé. Nous considérons ce corps comme du sulfocyanate de vinyle, mais malheureusement nous n'avons pas encore pu en obtenir une assez grande quantité pour en pouvoir faire l'analyse. C'est en vain que nous avons essayé à plusieurs reprises de transformer en vinylamine le bromure et l'iodure de vinyle; cependant, nous nous proposons de continuer ces recherches.

Sur l'essence de *Tropæolum majus*.

Il y a quelques années, à l'occasion d'un travail sur les sulfocyanates organiques en général (1), nous avons entrepris l'étude du sulfocyanate de benzyle :

$$C^8H^7AzS = \left\{ \begin{matrix} C^7H^7 \\ CS \end{matrix} \right\} Az.$$

L'odeur de ce corps rappelait d'une façon remarquable celle du cresson de fontaine que nous fûmes portés à faire l'étude chimique de cette plante et de celles qui possèdent une odeur analogue.

Le docteur Hugo Trommsdorff nous en a dernièrement fourni les moyens, en ayant l'obligeance de faire soumettre pour nous à la distillation dans son laboratoire une série de plantes présentant l'odeur dont nous venons de parler.

La capucine (*Tropæolum majus*, famille des Tropæolacées), cette plante si répandue dans nos jardins, a une odeur qui rappelle celle du cresson et se trouve l'objet des attaques des mêmes chenilles que les crucifères. 300 kilogrammes de cette plante (tiges, fleurs, graines vertes) furent distillés avec de la vapeur d'eau en plusieurs fois. On obtint ainsi un produit huileux qui fut directement agité avec de la benzine. L'évaporation de ce dissolvant donna comme résidu l'huile végétale ; il y en avait en tout 75 grammes.

L'huile, telle qu'elle nous fut envoyée par M. Trommsdorf, était un mélange de différentes substances ; son point d'ébullition était compris entre 160 et 300 degrés, et lorsqu'on la distillait à cette température, elle laissait une quantité notable d'un résidu brun. Nous pûmes reconnaître de suite que les différentes portions du liquide distillé ne présentaient pas la même odeur, mais aucune d'elles ne présentait celle des sulfocyanates. Les premières portions distillées, d'une odeur repoussante, contenaient des traces de soufre ; mais ce corps faisait complétement défaut dans les portions d'un point d'ébullition plus élevé. Mais bientôt nous pûmes constater dans le liquide distillé la présence de l'azote. Au bout de quelques distillations, nous obtînmes une ébullition constante à 226 degrés, température à laquelle distilla la plus grande partie de l'huile.

Ce liquide, bouillant à 226 degrés (231°.9, corrigé), est incolore, très-réfringent, d'une odeur aromatique, présentant à 18 degrés une densité de 1.0146. Chauffé avec du sodium, il dégage une forte proportion de cyanogène. Fondu avec de la potasse et même sous l'influence d'une solution alcoolique de cette base, il laisse dégager de l'ammoniaque. L'analyse a montré que cette huile est un *nitrile* et le *nitrile* d'un *acide toluique*.

La formule :

$$C^8H^7Az$$

exige les valeurs suivantes :

---

(1) Hofmann. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. I, p. 201.

	Théorie.		Expérience.
C^8	96	82.05	81.60
H^7	7	5.98	6.19
Az	14	11.99	.....
	117	100.00	

En l'examinant plus attentivement, nous avons reconnu que ce corps est le nitrile de l'acide α toluique préparé par M. Cannizzaro (1) en chauffant le chlorure de benzyle avec de la potasse alcoolique. Ce corps a été encore dernièrement étudié par M. Radziszewski (2), qui lui a assigné 229 degrés comme point d'ébullition. Nous avons nous-même préparé de nouveau cette substance et nous nous sommes assuré qu'elle est identique avec l'huile de tropæolum.

On a la preuve de cette identité dans la manière dont l'huile de tropæolum se comporte avec les alcalis. Nous avons déjà indiqué que, dans cette réaction, il se dégage de l'ammoniaque; le nitrile se trouve alors transformé en acide α toluique. En additionnant d'acide chlorhydrique le sel de potasse formé, nous avons isolé cet acide que nous avons dissous dans l'éther, puis fait cristalliser une ou deux fois dans l'eau. De cette façon, nous avons obtenu des tables cristallines fondant à 76 degrés et distillant sans décomposition. A la formule :

$$C^8 H^8 O^2$$

correspondent les valeurs suivantes :

	Théorie.		Expérience.
C^8	96	70.59	71.05
H^8	8	5.88	6.09
O^2	32	23.53	.....
	136	100.00	

Les portions du liquide distillé, bouillant au-dessous et au-dessus de 126 degrés, donnèrent encore de notables quantités d'acide α toluique, lorsqu'on les traita par la potasse alcoolique. En étendant d'eau la solution alcoolique dès qu'il ne se dégageait plus d'ammoniaque, il se sépara de petites quantités d'un carbure liquide dont l'étude n'a pas été faite.

Nous devons reconnaître ici les bons services de M. Bensemann, qui nous a aidé dans ce travail.

Sur l'essence de *Nasturtium officinale*.

Après le résultat obtenu avec l'huile de capucine, il était peu probable que l'huile de cresson fournît un sulfocyanate.

La matière première de nos recherches nous a encore dans ce cas été fournie par M. H. Trommsdorf. Dans la deuxième moitié de juin, au moment où le cresson est en fleur, se fait généralement à Erfurt le curage des cressonnières; de sorte que M. Trommsdorf eut ainsi à sa disposition une grande quantité de plantes provenant de cette opération. On traita en six fois 600 kilogrammes de matière et on obtint comme produit de la distillation 600 kilogrammes d'un liquide aqueux. Ce liquide, additionné de sel marin et de sel de Glauber, ne laissa déposer aucun produit huileux ; aussi dut-on, pour en extraire l'huile, l'agiter avec l'essence de pétrole la plus volatile. On chauffa ensuite le liquide sur un bain de paraffine à 140 degrés pour enlever tout le pétrole, et on obtint un résidu contenant encore un peu de pétrole et pesant à peine 40 grammes.

Cette huile n'avait plus l'odeur du cresson ; la distillation fit voir que l'on avait affaire à un mélange. Elle commença à distiller à 120 degrés; puis le point d'ébullition s'éleva à 200 degrés, et enfin jusqu'à 280 degrés. Après quelques fractionnements, on obtint un corps, un composé pur, bouillant à 253°.5, qui, traité par la potasse, se comporta comme un nitrile. L'huile de nasturtium est un peu plus lourde que l'eau; elle a pour densité, à 18 degrés, 1.0014. Sa composition est exprimée par la formule :

(1) Cannizzaro. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCVI, p. 246.

(2) Radzizewski. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. III, p. 198.

$C^9 H^9 Az$.

à laquelle correspondent les valeurs suivantes :

	Théorie.		Expérience.
C^9	108	82.44	82.11
H^9	9	6.87	7.13
Az	14	10.69	.....

L'huile de nasturtium serait donc un homologue de l'huile de tropæolum.

Pour étudier la constitution de ce nitrile, il fallait faire l'étude de l'acide auquel il donne naissance.

Fondue avec la potasse jusqu'à cessation de tout dégagement d'ammoniaque, l'huile de nasturtium fournit un sel qui fut décomposé par l'acide chlorhydrique. On traita le produit par l'éther et on obtint, après évaporation de ce dissolvant, une huile incolore qui, au bout de quelque temps, se prit en une masse cristalline. Cet acide est soluble dans l'éther et l'alcool, et peu soluble dans l'eau. Sa solution aqueuse la laisse déposer en fines aiguilles qui atteignent quelquefois un décimètre de longueur. Ce corps fond à 47 degrés, et cette propriété le désigne de suite comme l'acide découvert par MM. Erlen Meyer et Alexejeff (1) parmi les produits de réduction de l'acide cinnamique et décrit par eux comme de l'acide homotoluique. Cet acide fut en outre retiré par M. A. Schmitt (2) de l'acide bromocinnamique et nommé par lui acide *cumoylique*; et enfin M. Th. Swarts (3) l'a obtenu comme produit secondaire de la synthèse de l'acide cinnamique au moyen du bromure de cinnamène, de l'acide carbonique et du sodium, et l'a désigné sous le nom d'acide hydrocinnamique. D'après sa constitution, le nom de cet acide devrait être acide *phénylpropionique*. L'analyse confirma ces suppositions. La formule :

$C^9 H^{10} O^2$

exige :

	Théorie.		Expérience.
C^9	108	72.00	72.00
H^{10}	10	6.67	6.94
O^2	32	21.33	.....
	150	100.00	

Nous ferons remarquer encore que ce nitrile d'acide phénylpropionique a passé inaperçu entre les mains de MM. Fittij et Kiesow (4). Quand ils ont transformé en acide phénylpropionique, au moyen du cyanure de potassium, la benzine monochlorée-éthylée, dans le produit de cette réaction, l'essence de nasturtium se trouvait évidemment toute formée.

Outre le nitrile d'acide propionique, l'essence essayée contenait encore d'autres carbures, mais sans intérêt aucun et qui pouvaient en outre provenir du pétrole employé.

Nous indiquerons encore que les portions distillant à une haute température ont laissé déposer des dodécaèdres bien nets, mais dont nous n'avons pas eu une assez grande quantité pour pouvoir en faire l'analyse.

Nous avions entrepris l'étude des essences de tropæolum et de nasturtium avec l'idée, basée sur l'odeur de ces plantes, qu'elles nous fourniraient des sulfocyanates aromatiques. Au lieu de ces composés, nous avons obtenu des nitriles aromatiques, et, en présence de la grande proximité qu'il y a entre ces deux classes de corps, nous nous sommes demandé si les plantes étudiées ne contenaient pas primitivement des sulfocyanates qui, pendant l'opération, se transformeraient en nitriles, par suite d'une désulfuration. On sait que les fabricants d'essence de moutarde font passer de l'hydrogène sulfuré dans leurs alambics dans le but de sulfurer le cuivre et d'empêcher ainsi la désulfuration de l'essence, et l'on sait ainsi que l'es-

(1) Erlen Meyer et Alexejeff. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXI, p. 375.
(2) A. Schmitt. *Annalen der Chemie und Parmacie*, t. CXXVII, p. 319.
(3) Swarts. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 229.
(4) Fittij et Kiesow. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVI, p. 245.

sence de moutarde contient toujours une certaine quantité de cyanure d'allyle (nitrile crotonique).

Nous-même avons montré, il y a quelque temps (1), qu'au contact de la triéthylphosphine, les sulfocyanates sont transformés d'abord en urées phosphorées, qui passent ensuite à l'état de sulfure, de triéthylphosphine et d'isonitriles ; enfin, tout récemment, M. Weith (2) a transformé les sulfocyanates en nitriles au moyen du cuivre métallique. Doit-on s'appuyer sur ces faits pour conclure que les nitriles retirés du cresson et de la capucine étaient contenus dans ces plantes à l'état de cyanate de benzyle et de cyanate de xylyle? Nous sommes porté à répondre négativement à cette question, car le traitement des plantes par la vapeur d'eau a été fait par M. Trommsdorf dans de grandes cuves en bois dont la construction ne permettait pas aux vapeurs de séjourner longtemps au contact d'un métal; en outre, la transformation des sulfocyanates en nitriles n'est généralement que très-lente et très-incomplète.

Nous avons en effet essayé la désulfuration du sulfocyanate de phényl au moyen du cuivre, mais nous n'avons pu obtenir un rendement aussi considérable que l'indique M. Weith, de sorte que nous croyons avoir opéré dans d'autres conditions que lui, bien que nous étant appliqué à nous conformer à ses indications. La désulfuration du sulfocyanate diphényl a donné lieu entre nos mains à une réaction très-complexe dont le produit principal a été non pas l'isobenzonitrile ou le benzonitrile isomère, mais une matière résineuse et un corps cristallisé que l'on obtient en assez grande quantité en distillant le mélange. Ces cristaux contenaient du soufre et étaient formés d'urée diphénylée. L'analyse a donné 14.33 pour 100 de soufre ; la théorie en exige 14.03 pour 100.

Qu'il nous soit permis, en terminant, de remercier ici M. A. Helms du zèle avec lequel il nous a aidé dans ces recherches.

Sur la méthylaniline.

Lorsque nous découvrîmes, il y a plus de vingt ans, la méthylaniline (3), nous ne pensions pas que ce corps pût devenir l'objet d'une active fabrication.

Nos recherches sur les couleurs d'aniline nous ont amené, dans ces derniers temps, à faire sur les dérivés méthylés de l'aniline un certain nombre d'observations qui nous semblent dignes de faire le sujet d'une communication.

La *méthylaniniline* que l'on trouve dans le commerce est loin d'être un produit pur; elle contient presque toujours une forte proportion d'aniline et de diméthylaniline. Pour différentes raisons, et en particulier dans le but d'étudier les matières colorantes résultant de l'oxydation de la méthylaniline, nous avons cherché à retirer de la méthylaniline commerciale la monométhylaniline parfaitement pure. Après quelques essais, nous avons adopté un mode de purification qui ne laisse rien à désirer; il repose sur le principe qui nous avait déjà servi à séparer les bases éthylées (4).

Le produit brut que nous avions entre les mains bouillait entre 190 et 193 degrés; il ne donnait que faiblement, avec le chlorure de chaux, la réaction de l'aniline; cependant, il contenait une quantité très-notable d'aniline, comme on le reconnut en versant sur le mélange huileux de l'acide sulfurique étendu; il se déposa immédiatement une assez grande quantité d'un sel cristallisé qui n'était autre que du sulfate d'aniline. On continua l'addition d'acide sulfurique en séparant de temps en temps les cristaux; pour cela, on passait le liquide à travers un linge; dès que la liqueur filtrée cessa de déposer des cristaux quand on y versait 1 ou 2 gouttes d'acide sulfurique, on cessa d'ajouter cet acide.

Le liquide, séparé des cristaux, contenait les bases non dissoutes et une solution de sulfate d'aniline; en traitant ce mélange par un alcali, on obtint de la méthylaniline et de la diméthylaniline qui ne pouvaient contenir que des traces d'aniline. La séparation de ces deux

(1) Hofmann. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. III, p. 766.
(2) Weith. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 212.
(3) Hofmann. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, vol. LXXIV, p. 150.
(4) Hofmann. *London Royal Society Proceedings*, t. XI, p. 66.

bases put être opérée aisément par acétylisation, attendu que la monométhylaniline seule donne naissance à un dérivé acétylé.

On pouvait introduire le groupe acétylé dans la molécule de la méthylaniline en traitant ce corps soit par l'acide acétique cristallisable, soit par le chlorure d'acétyle. La première méthode est lente et donne lieu à une transformation incomplète; la seconde, au contraire, est rapide et permet de transformer complétement la méthylaniline en son dérivé acétilique.

Le chlorure d'acétyle attaque très-violemment les amines anhydres; la meilleure manière de produire la réaction est de laisser tomber le chlorure goutte à goutte au moyen d'un entonnoir dans le ballon contenant la base. Ce ballon doit être, d'ailleurs, en communication avec un réfrigérant à reflux. La réaction est terminée dès que le mélange ne s'échauffe plus sensiblement, et l'on a alors, suivant les proportions relatives des deux bases employées, un mélange de différents composés, de la nature desquels on n'a pas à tenir compte si l'on se rappelle qu'en présence des molécules égales de ces bases la réaction doit se faire d'après l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\\H\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}Az + C^4H^3OCl = \left.\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\}Az, HCl$$

S'il n'y avait dans le mélange que de la monométhylaniline, la moitié de cette base passerait à l'état de chlorhydrate. Si l'on avait affaire à de la diméthylaniline pure, il ne se formerait qu'un produit d'addition qui, traité ensuite par l'eau, se convertirait en chlorhydrate de diméthylaniline et en acide acétique libre.

Si l'on verse dans l'eau chaude le produit de l'action du chlorure d'acétyle sur le mélange des bases, il se dépose, par refroidissement, de belles et longues aiguilles de *méthylacétanilide*, que l'on purifie complétement en les faisant cristalliser une ou deux fois dans l'eau chaude. Ce corps fond vers 104 degrés; il distille sans décomposition entre 240 et 250 degrés.

Il a pour formule :

$$C^9H^{11}AzO = \left.\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}Az$$

comme le montrent les chiffres suivants :

	Théorie.		Expérience.
C^9	108	72.48	71.99
H^{11}	11	7.38	7.49
Az	14	9.39	.....
O	16	10.75	.....
	149	100.00	

La liqueur-mère donne, par évaporation, une nouvelle quantité de cristaux et, quand dans le dernier résidu on sépare la base du chlorhydrate, on obtient encore par distillation, lorsque la diméthylamine est passée, une certaine quantité de méthylacétanilide.

La transformation de ce composé acétique en méthylaniline par les alcalis est lente et difficile; elle se fait bien plus rapidement au moyen de l'acide chlorhydrique bouillant.

Ce procédé est, d'ailleurs, à recommander pour d'autres cas analogues; il y a toute une série de dérivés acétiques que les alcalis attaquent difficilement et que l'on peut aisément décomposer par l'acide chlorhydrique.

La monométhylaniline retirée de la méthylacétanilide est à l'état de pureté. En solution chlorhydrique, elle donne, avec le chlorure de platine, un précipité bien cristallisé dont l'analyse donne des nombres s'accordant bien avec ceux du sel de méthylaniline.

		Expérience.	
	Théorie.	I	II
Platine	31.51	31.50	31.507

A 15 degrés, la densité de la méthylaniline est de 0.976. Son point d'ébullition est compris entre 190 et 191, ce qui n'est, chose remarquable, qu'un degré de moins que celui de la

diméthylaniline. Pour éviter toute erreur de thermomètres, nous avons déterminé de nouveau le point d'ébullition de la diméthylaniline (préparée au moyen de la triméthylphénylammonium) en nous servant pour cela du même thermomètre que pour la méthylaniline, et prenant aussi en même temps le point d'ébullition de l'aniline pure ; la diméthylaniline, qui primitivement nous avait donné 192 degrés comme point d'ébullition, a bouilli entre 191 et 192 degrés, l'aniline à 182 degrés.

M. S. Reimann a eu l'obligeance de préparer, par ce procédé, une grande quantité de monométhylaniline pure, et nous nous sommes ainsi trouvé à même de vérifier quelques faits constatés précédemment (1).

La monométhylaniline ne donne pas de coloration avec la solution de chlorure de chaux ; chauffée avec les oxalates, elle ne reproduit pas l'aniline. Nous avions précédemment émis une opinion contraire ; cette erreur doit être attribuée à la petite quantité de matière sur laquelle nous avions opéré et qui rendait très-difficile la séparation complète de l'aniline.

Synthèse de monamines aromatiques au moyen d'une transformation moléculaire.

Dans un Mémoire publié il y a environ un an et demi (2), nous avons montré que sous l'influence d'une haute température les chlorures, bromures et iodures des dérivés méthylés du phénylammonium éprouvent une modification moléculaire.

Les groupes méthyle sont transportés dans le groupe phényle, de telle sorte qu'un composé quaternaire se trouve transformé d'abord en composé tertiaire, puis celui-ci en composé secondaire, et ce dernier enfin en combinaison primaire.

En terminant le Mémoire dont nous parlons, nous annoncions l'intention de généraliser cette observation ; nous avons, en conséquence, entrepris cet hiver une série de recherches dans lesquels nous avons été aidé, avec autant de savoir que d'habileté, par Mlle Julie Lermontoff.

Déplacement du groupe éthyle. — L'éthylaniline que nous avons employée provenait de la fabrique de MM. Martius et Mendelssohn-Bartholdy et avait été préparée par M. Geoy-Krell en traitant le chlorhydrate d'aniline par l'alcool éthylique. Après plusieurs distillations fractionnées, elle présenta un point d'ébullition de 204 à 206 degrés ; elle formait avec le chlorure de platine un sel huileux, se solidifiant peu à peu : elle ne donnait pas de sel cristallin quand on la traitait par l'acide sulfurique ou chlorhydrique liquide ; mais si l'on faisait passer de l'acide chlorhydrique gazeux anhydre sur cette base, le liquide se solidifiait par refroidissement sous forme de masse cristalline blanche.

Le chlorhydrate ainsi obtenu fut soumis dans des tubes fermés à une température de 300 à 330 degrés. Au bout de trois heures, on laissa refroidir les tubes ; les cristaux s'étaient transformés en une matière sirupeuse brune qui, après complet refroidissement, ne présentait pas de structure cristalline. Mais en laissant l'action de la chaleur se prolonger pendant douze à dix-huit heures, le sirop se transforma de nouveau en cristaux mélangés avec une matière résineuse brune. On traita alors par l'eau le contenu des tubes ; le produit résineux resta insoluble et la liqueur filtrée fut traitée par un alcali pour en isoler la base ; cette base n'était plus une base secondaire, comme l'éthylaniline, mais on reconnut bientôt que l'on avait affaire à une amine à une base primaire, la phénylamine ; une goutte de ce corps, traitée par l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu, se solidifiait immédiatement en une masse cristalline peu soluble ; il donnait avec le chlorure de platine de belles aiguilles groupées en étoile.

En soumettant ce produit à la distillation, la majeure partie passa entre 212 et 216 degrés ; il s'était formé aussi des bases d'un point d'ébullition plus élevé, car le thermomètre monta finalement jusqu'à 230 degrés.

La base bouillant entre 212 et 216 degrés fut transformée en sel platinique ; l'analyse de

(1) Hofmann. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, vol. LXXIV, p. 150.

(2) *Moniteur scientifique*, février 1873, livr. 374, p. 128.

ce sel montra que la réaction avait eu lieu comme pour la série méthylique, suivant l'équation suivante :

$$C^6H^5, C^2H^5 . HAz . HCl = (C^6H^4C^2H^5)H . HAz . HCl$$

car, malgré la complète transformation des propriétés du corps, on trouva dans le sel de platine :

	Théorie.	Expérience.
Platine.....	30.22	30.09

Pour bien établir la nature primaire de la base en question, nous avons essayé de la méthyler ; en le traitant à plusieurs reprises par l'iodure de méthyle, le composé bouillant entre 212 et 216 degrés se convertit en un iodure quaternaire bien cristallisé que l'on traita en dernière instance par la potasse pour enlever les dernières traces de la base non iodurée ; après avoir converti l'alcali en carbonate, on dissolvit la substance dans l'alcool, on la précipita ensuite par l'éther et enfin on la fit cristalliser dans l'eau. L'analyse montra qu'elle avait fixé trois groupes méthyliques.

A la formule :

$$C^{11}H^{18}AzI = (C^6H^4 . C^2H^5)(CH^3)^3AzI$$

correspondent les valeurs suivantes :

	Théorie.	Expérience.
Iode.....	43.64	43.54

Les portions moins volatiles du produit basique obtenu par l'action de la chaleur sur le chlorhydrate d'éthylaniline sont formées principalement de phénéthylamine ; le sel de platine qu'elles fournissent avait du moins la même teneur en platine (29.7 pour 100). L'élévation du point d'ébullition était due évidemment à la formation de petites quantités d'une base dont le radical phénylique renfermait deux groupes éthyle ; probablement d'après l'équation suivante :

$$2\left[C^6H^5 . C^2H^5 . HAz . HCl\right] = \left[C^6H^5(C^2H^5)^2\right]H . HAz . HCl + C^6H^5 . HHAz . HCl.$$

La phénéthylamine produite dans nos expériences par un changement moléculaire a déjà été obtenue autrement.

L'action de l'acide nitrique sur l'éthylbenzine a été étudiée en même temps d'un côté par MM. F. Beilstein et A. Kuhlberg (1), de l'autre par M. Martius et nous-même (2). Parmi les produits nitrés que ces recherches ont fait connaître, est un dérivé mononitré bouillant à 145 degrés, qui donne par réduction une monamine primaire présentant la même composition que celle que nous venons de décrire. Beilstein et Kuhlberg indiquent 213 à 214 degrés comme point d'ébullition de ce corps. Nous avions trouvé 212 degrés. La comparaison des propriétés des bases obtenues par ces deux procédés ne permet pas de douter de leur identité.

Déplacement du groupe amyle. — L'amylaniline dont nous nous sommes servi avait été préparée en chauffant à 200 degrés, pendant douze heures, du chlorhydrate d'aniline avec de l'alcool amylique et traitant ensuite par la potasse.

La majeure partie du produit obtenu bouillait entre 250 et 260 degrés. En fractionnant cette portion, on obtint un corps bouillant à 258 degrés, ce qui est le point d'ébullition de l'amylaniline préparée avec l'iodure d'amyle. Cette base possède les propriétés d'une monamine secondaire ; elle ne donne de sels cristallins ni avec l'acide chlorhydrique ni avec l'acide sulfurique ; elle forme avec le chlorure de platine un sel huileux se solidifiant lentement.

On transforma l'amylaniline en chlorhydrate en la saturant d'acide chlorhydrique anhydre et on chauffa ce sel de 300 à 340 degrés dans des tubes fermés. Dans ce cas encore, on obtint, au bout de douze heures, une masse cristalline mélangée de matière résineuse ; ces cristaux furent dissous dans l'eau et leur solution filtrée ; on la traita ensuite par la potasse

(1) Beilstein et Kuhlberg. *Zeitschrift für Chemie*, 1869, p. 524.

(2) Martius et Hofmann. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1869, t. II, p. 411.

et on obtint une huile basique présentant presque le même point d'ébullition que la base employée, mais des propriétes tout à fait différentes. Toutes les réactions observées, mais principalement la propriété que possède cette base de former un chlorhydrate facilement fusible et bien cristallisé, un sulfate cristallin peu soluble et un sel de platine également en beaux cristaux, toutes ces réactions indiquent que l'on a affaire à une base primaire formée aux dépens de la base secondaire, suivant l'égalité :

$$C^6H^5.C^5H^{12}.HAz.HCl = (C^6H^4.C^5H^{11})HHAz.HCl.$$

Le produit basique, bouillant entre 260 et 265 degrés, fut converti en son sel de platine dont l'analyse donna des résultats s'accordant avec la composition du sel de platine d'amylaniline.

	Théorie.	Expérience.
Platine	26.79	26.78

Pour bien établir que la phénylamine est une base primaire, nous avons, comme dans le cas précédent, transformé ce corps en iodure d'ammonium quaternaire. L'essai fut fait avec de l'iodure de méthyle et le produit obtenu purifié comme précédemment. Il y eut trois groupes méthyliques de fixés. L'iodure quaternaire cristallise facilement; il a pour formule :

$$C^{14}H^{24}AzI = (C^6H^4.C^5H^{11})(CH^3)^3AzI$$

à laquelle correspondent les valeurs suivantes :

	Théorie.	Expérience.
Iode.....	38.1	38.02

Il est probable que les chlorhydrates des dérivés de l'aniline appartenant à la même série ou à d'autres séries que l'amylaniline et l'éthylaniline présenteront le même changement moléculaire.

Nous indiquerons cependant, en terminant, quelques résultats négatifs. Il nous avait semblé intéressant de voir si dans les conditions où nous avons opéré ces recherches le groupe phényle pourrait faire un autre groupe identique. Dans ce but, nous chauffâmes pendant plusieurs jours à 360 degrés du chlorhydrate de diphénylamine; il aurait pu se former du chlorhydrate de xénylamine, suivant l'équation :

$$C^6H^5.C^6H^5.HAz.HCl = (C^6H^4.C^6H^5)HHAz.HCl$$

mais le sel n'éprouva aucune altération.

Nous n'avons pas réussi davantage à opérer le déplacement du groupe méthyle dans des amines non aromatiques.

L'iodure de tétraméthylammonium aurait pu donner des sels tertiaires, secondaires et primaires suivant l'égalité :

$$(CH^3)^4AzI = C^2H^5(CH^5)^2HAzI = (C^2H^5)^2H^2AzI = C^5H^7.CH^5.H^2AzI = C^4H^9.H^5AzI$$

Mais, en le chauffant pendant plusieurs jours à la température de fusion du plomb, nous n'avons obtenu aucun changement.

SUR LA CONIFÉRINE ET SA TRANSFORMATION EN VANILLINE.

Par MM. Ferd. Tiemann et Wilh. Haarmann (1).

Parmi les nombreux glucosides qui se forment dans l'organisme végétal, il en est un qui a longtemps échappé à l'attention des chimistes et des physiologistes, quoiqu'il se trouve en quantité notable dans les plantes d'une des familles les plus répandues. Nous voulons parler du glucoside des conifères, de la coniférine.

Ce corps a été d'abord trouvé par Th. Hartig (2) dans le suc du cambium du *Larix Europæa*,

(1) Traduit pour le *Moniteur scientifique*, par M. Auguste Guerout.

(2) Hartig. *Jahrbuch für Forster*, 1861, t. I, p. 263.

et fut alors, pour cette raison, appelé *laricine*. Plus tard, on reconnut sa présence dans le cambium de toutes les espèces de pins et on lui donna le nom d'*abiétine*; enfin, on découvrit qu'il se rencontre dans tous les conifères, et c'est pour cette raison que W. Kubel (1), qui en fit le premier l'étude chimique, changea, d'accord avec Hartig, son nom d'*abiétine* en celui de *coniférine*.

C'est Kubel qui, le premier, parvint à préparer la coniférine à l'état de pureté et démontra que ce corps est un glucoside. En le faisant bouillir avec de l'acide sulfurique étendu, il le dédoubla en sucre de raisin et en une substance résineuse qu'il lui fut impossible de purifier assez pour en pouvoir faire l'analyse. Comme propriété caractéristique de la coniférine, Kubel signala l'odeur particulière de vanille qui se dégage lorsqu'on fait bouillir cette substance avec les acides étendus.

Kubel ne poussa pas plus loin ses recherches et il y a déjà quelques années que nous avons entrepris de les continuer. M. Kubel lui-même a bien voulu nous faciliter cette étude en mettant à notre disposition les produits préparés par lui. Nous pûmes alors reconnaître que, sous l'influence de l'émulsine, la coniférine donne naissance à du sucre de raisin et à un produit bien cristallisé ; mais tous les essais que nous fîmes pour déterminer la nature de ce dernier corps restèrent sans résultat, en raison de la faible quantité de matière première mise à notre disposition. Nous avions du moins acquis la conviction qu'en opérant avec de grandes quantités de coniférine, nous arriverions à une connaissance complète de sa constitution chimique.

Pendant le printemps et l'été de 1873, nous réussîmes à préparer 2 kilogrammes 1/2 de cette substance presque à l'état de pureté, nous fûmes dès lors à même de commencer les recherches dont nous avons l'honneur de présenter aujourd'hui les résultats à la Société chimique.

M. le professeur Hofmann, dans le laboratoire duquel ces recherches ont été faites, a pris le plus vif intérêt à notre travail, et nous sommes heureux de lui exprimer notre reconnaissance pour le bienveillant appui qu'il nous a prêté.

CONIFÉRINE.

La préparation de la coniférine se fait de la manière suivante :

A l'époque de la formation du bois, au printemps et au commencement de l'été, on fait abattre des conifères tels que : l'*Abies excelsa* et *pectinata*, le *Pinus Strobus* et *Cembra*, le *Laryx Europæa*, etc., et on en scie les troncs en plusieurs morceaux, que l'on écorce ensuite. On recueille ensuite le suc du cambium en râclant le bois avec un instrument tranchant, un fragment de verre, par exemple, et on reçoit ce suc dans un vase placé au-dessous du tronc. Le suc étant ainsi obtenu, on le fait bouillir et on le filtre pour en éliminer l'albumine, puis on évapore la liqueur filtrée environ au cinquième de son volume primitif. Au bout de quelque temps, il se dépose des cristaux, encore colorés en brun, que l'on exprime pour les débarrasser du sirop (contenant sucré, la pinite) qui les entoure et que l'on purifie ensuite par plusieurs cristallisations. On accélère la décoloration en faisant usage, dans la dernière opération, de charbon animal.

On enlève en grande partie les impuretés en traitant par de petites quantités d'acétate de plomb et d'ammoniaque la solution brune encore chaude de coniférine ; les matières résineuses et les principes colorants sont précipités, tandis que la coniférine reste en solution. Il est facile ensuite d'éliminer, au moyen d'un courant d'acide carbonique, l'acétate de plomb en excès.

La coniférine est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool, mais ne se dissout pas dans l'éther. Elle cristallise par refroidissement en aiguilles blanches, brillantes, très-pointues, souvent groupées en étoile ou en rosette. Leur point de fusion est de 185° centigrades (non corrigé).

Ces cristaux, blancs et transparents, deviennent opaques et ternes au contact de l'air ; en

(1) Kubel. *Journal für praktische Chemie*, t. XCVII, p. 243. — *Zeitschrift für Chemie*, 1866, p. 339.

même temps ils perdent de leur poids. Cette perte de poids provient d'un dégagement de l'eau de cristallisation qui, à 100 degrés, est chassée rapidement et complétement.

La solution aqueuse de coniférine a un goût amer ; elle dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière ; elle ne réduit pas la liqueur de Fehling, même après une ébullition prolongée. Les acides étendus ne l'altèrent pas à froid ; mais, si on chauffe cette solution avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou sulfurique, il se dépose une matière résineuse blanche qui, en séchant, devient ordinairement jaune ou orangée, et la liqueur contient alors du glucose.

Au contact de l'acide sulfurique concentré, la coniférine se colore d'abord en violet foncé et se dissout ensuite en communiquant au liquide une teinte rouge ; en ajoutant alors de l'eau, il se précipite une matière résineuse bleu d'indigo. Si l'on verse peu à peu de l'acide sulfurique concentré dans une solution aqueuse de coniférine, dès que la température s'élève, il se forme un dépôt de la résine blanche indiquée plus haut, puis le liquide devient violet et trouble, et enfin, après addition d'une plus grande quantité d'acide sulfurique, on obtient une solution claire et rouge foncé comme dans le cas précédent.

Humectée d'acide phénique et d'acide chlorhydrique concentré, la coniférine prend au bout de quelque temps une teinte d'un bleu intense ; à la lumière solaire, cette coloration est presque instantanée. C'est sur ce phénomène qu'est fondé l'emploi du bois de pin comme réactif de l'acide phénique. On sait que cet essai se fait en additionnant d'acide chlorhydrique le liquide à essayer et déposant ce mélange sur un copeau de bois de pin ; s'il se produit une coloration bleue, on conclut à la présence de l'acide phénique. Les traces de coniférine que contient ce bois, tant vert que sec, déterminent la coloration.

Ces deux réactions ont été employées par Hartig et par Kubel pour s'assurer de la présence de la coniférine dans les différents conifères, et ils ont reconnu particulièrement une grande sensibilité à la dernière de ces deux réactions.

Kubel reconnut que la coniférine est un corps non azoté et nos recherches ont confirmé cette observation ; mais n'ayant pas isolé, à l'exception du glucose, les produits de décomposition ou de transformation de la coniférine, Kubel ne pouvait lui assigner une formule définitive. Ses analyses le conduisirent à la formule :

$$C^{24}H^{32}O^{12} + 3\,Aq.$$

Le carbone, l'hydrogène et l'eau de cristallisation ont été de nouveau déterminés, et la moyenne de nos résultats et de ceux de Kubel est représentée de la façon la plus simple par la formule :

$$C^{16}H^{22}O^{8} + 2\,Aq,$$

qui ne diffère que par $^2/_3$ d'atomes d'hydrogène en plus des $^2/_3$ de la formule de Kubel, et qui, rendant compte de toutes les réactions de la coniférine, doit être considérée comme sa véritable formule moléculaire.

Produits du dédoublement de la coniférine.

Pour arriver à la connaissance de la constitution chimique de la coniférine, il fallait d'abord déterminer la nature du produit ou des produits résultant de son dédoublement avec élimination de glucose. Il fallait, en outre, éviter que la décomposition ne fût poussée trop loin.

Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus, employés à chaud, dédoublent, comme nous l'avons déjà dit, la coniférine en glucose et en une autre matière résineuse. Les propriétés de ce corps ainsi obtenu ne nous ayant pas semblé assez prononcées pour que nous puissions le considérer sans plus ample examen comme un composé défini, nous avons eu recours pour le préparer à l'emploi de l'émulsine, qui nous a donné des résultats satisfaisants. Voici comment il convient de faire l'opération :

On verse sur de la coniférine pure 10 fois son poids d'eau, on ajoute une petite quantité d'émulsine. Pour 50 grammes de coniférine, on prend $0^{gr}.2$ à $0^{gr}.3$ d'émulsine sèche, préparée d'après les indications de MM. Bull (1) et Ortloff (2), et on abandonne pendant long-

(1) Bull. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIX, p. 145.
(2) Ortloff. *Archiv für Pharmacie* (2), t. XLV, p. 24 et 129.

temps le mélange à lui-même à une température comprise entre 25 et 36 degrés, si l'on veut que l'opération se fasse relativement vite.

L'action commence immédiatement, et, au bout de quelques heures, on peut déjà, au moyen de la liqueur de Fehling, reconnaître dans la liqueur la présence du glucose. Les cristaux de coniférine non dissous disparaissent peu à peu, et à leur place on voit se déposer, au fond du vase, des flocons blancs, cristallins, qui se distinguent particulièrement de la coniférine par leur solubilité dans l'éther. Ces flocons augmentent peu à peu, et, au bout de six à huit jours, époque à laquelle le procédé de fermentation est généralement terminé, tout le fond du vase est recouvert d'une couche épaisse de cette matière cristalline et le liquide surnageant est clair et peu coloré.

On agite avec de l'éther le liquide et le précipité qu'il contient, et on continue ainsi en renouvelant l'éther de temps en temps jusqu'à complet épuisement, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'éther n'enlève plus rien à la solution. Le dépôt blanc est alors complétement disparu ; on sépare les deux couches au moyen d'un entonnoir à robinet et on distille l'éther au bain-marie pour en isoler la matière qu'il a dissoute. En arrêtant cette dernière opération avant la fin et laissant l'éther s'évaporer spontanément, on obtient généralement un résidu de cristaux blancs, prismatiques, bien formés ; quelquefois, il reste seulement une matière huileuse ; cependant, en refroidissant le liquide au moyen d'un mélange réfrigérant, on y détermine un dépôt des cristaux dont nous venons de parler. On presse ces cristaux entre des feuilles de papier à filtre et on les purifie en les faisant recristalliser dans l'éther.

La solution aqueuse, séparée de l'éther, contient encore de l'émulsine ; on coagule cette substance par la chaleur et on filtre ; en évaporant la liqueur filtrée, on obtient un sirop clair de glucose qui peut contenir des traces de coniférine non décomposée. Nous n'avons pu y reconnaître la présence d'aucune autre substance.

Le glucose et la matière soluble dans l'éther, que nous désignerons provisoirement sous le nom de *produit de dédoublement*, sont donc les seuls composés résultant de la décomposition de la coniférine sous l'influence de l'émulsine.

Le produit du dédoublement chimiquement pur fond à 73-74° centigrades ; il est soluble dans l'éther, moins soluble dans l'alcool, difficilement soluble dans l'eau chaude et presque insoluble dans l'eau froide. Des analyses répétées nous ont conduit à lui assigner, pour formule brute : $C^{10}H^{12}O^3$; il dérive donc de la coniférine suivant l'équation suivante :

$$C^{16}H^{22}O^8 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{10}H^{12}O^3.$$

Si l'on dissout ce corps dans de l'eau ou de l'alcool étendu et que l'on ajoute à la solution quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou sulfurique, il se produit un précipité blanc, floconneux, amorphe, que l'on peut débarrasser de l'acide adhérent en le dissolvant dans de l'alcool concentré et le précipitant de nouveau par l'eau. Le composé ainsi obtenu se distingue du produit de dédoublement qui lui a donné naissance en ce qu'il est moins soluble dans l'éther et dans l'alcool. Nous n'avons pu jusqu'à présent l'obtenir à l'état cristallisé. Desséché à 100 degrés, il se présente sous forme de poudre blanche qui devient facilement jaune ou orangée et qui, comme les résines, se ramollit vers 150 à 160° centigrades, sans se liquéfier complétement, soit à cette température, soit à une température plus élevée.

D'après les analyses qui en ont été faites, cette substance a la même composition que le produit de dédoublement ; c'est donc sans doute un polymère de ce produit, et nous l'appellerons en conséquence *produit de dédoublement amorphe.*

Le produit de dédoublement cristallisé est soluble dans la soude caustique ; les acides précipitent de cette solution le produit amorphe, qui peut se dissoudre de nouveau dans la liqueur alcaline.

Les deux composés, amorphe et cristallisé, se colorent en rouge par l'action de l'acide sulfurique, puis se dissolvent en communiquant au liquide une couleur rouge ; ils se comportent sous ce rapport à peu près comme la coniférine, si ce n'est qu'ils ne donnent pas la coloration violette que prend tout d'abord ce glucoside.

Le produit de dédoublement amorphe est, d'après ses propriétés, complétement identique avec le composé obtenu par l'action des acides chlorhydrique ou sulfurique sur la coniférine ; la décomposition du glucoside se fait d'ailleurs de la même façon, soit qu'elle ait lieu

sous l'influence de l'émulsine, soit qu'elle soit produite par l'action des acides; seulement, dans ce dernier cas, l'acide libre en présence polymérise immédiatement le produit formé.

VANILLINE.

Le produit de dédoublement cristallisé, qui, à l'état pur et récemment préparé, est complétement inodore, prend, au bout de quelque temps, une odeur de vanille faible, mais bien caractérisée. La même odeur se produit quand on chauffe avec de l'acide sulfurique étendu soit la conifférine, soit l'une des deux variétés du produit de dédoublement; elle est encore plus nette quand on remplace l'acide sulfurique par un mélange oxydant d'acide sulfurique et de solution de bichromate de potasse.

L'odeur observée est due, d'après cela, à un corps formé aux dépens du produit de dédoublement, et il doit y avoir entre ces deux corps un rapport simple et déterminé. Aussi avons-nous cherché à produire le principe odorant en prenant pour point de départ le produit de dédoublement cristallisé.

Si l'on réduit en poudre fine des cristaux de ce dernier corps, qu'on les triture avec de l'eau et qu'après avoir ajouté au mélange de l'acide sulfurique et du bichromate de potasse en solution, on distille le tout, on obtient d'abord un liquide sentant fortement l'aldéhyde éthylique, et dans lequel la présence de cette aldéhyde peut être d'ailleurs aisément décelée soit par le nitrate d'argent ammoniacal, soit par l'hydrosulfite de potasse. Les portions qui passent ensuite à la distillation ne présentent plus ce caractère : elles sont fortement acides et répandent une odeur de vanille bien caractérisée. L'éther enlève à ces portions du liquide distillé un corps cristallisant en groupes étoilés d'aiguilles qui possède à un haut degré l'odeur et le goût de la vanille.

Quand on opère ainsi que nous venons de le dire, le rendement est très-faible, parce que le produit de dédoublement cristallisé se résinifie rapidement sous l'influence de l'acide sulfurique, et, dans cet état, n'est plus attaqué que lentement et incomplétement par le mélange oxydant. Il est plus facile et plus avantageux de préparer le princide odorant en opérant directement sur la conifférine.

Pour cela, on verse une solution aqueuse de conifférine dans le mélange chaud de bichromate et d'acide sulfurique, et on chauffe le tout pendant plusieurs heures dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Après refroidissement, on filtre le liquide pour éliminer un peu de matière résineuse qui s'est déposée et on agite directement la liqueur filtrée avec de l'éther. En distillant ou évaporant ce dissolvant, on obtient une huile jaunâtre qui, au bout de quelques jours, se prend en une masse cristalline.

En faisant cristalliser cette masse dans l'eau et décolorant la liqueur avec un peu de noir animal, on finit par obtenir encore les beaux cristaux déjà décrits de la combinaison douée du goût et de l'odeur de la vanille.

Ces cristaux, à l'état pur, fondent à 80-81 degrés (non corrigé); ils sont facilement solubles dans l'éther et l'alcool, difficilement solubles dans l'eau froide et plus solubles dans l'eau chaude.

Les analyses que nous avons faites de cette substance pure ne laissent pas de doute sur sa composition. Elle a pour formule :

$$C^8 H^8 O^3.$$

Ce composé peut être sublimé sans décomposition, quand on opère avec précaution; ses solutions sont fortement acides et il forme avec les bases des sels bien caractérisés.

Sel de soude. — Quand on dissout le principe odorant dans une lessive étendue de soude et qu'on ajoute à la liqueur une solution concentrée de la même base, on détermine la cristallisation de ce sel. En filtrant et pressant les cristaux entre des linges, on arrive à les débarrasser presque complétement de la liqueur alcaline adhérente, puis on les abandonne pendant quelque temps dans une atmosphère d'acide carbonique pour transformer tout l'alcali en carbonate. Si l'on dissout ensuite la masse dans l'alcool bouillant, on obtient par refroidissement le sel en belles aiguilles jaunes.

Sel de baryum. — S'obtient sous forme de poudre blanche en précipitant par le chlorure de baryum et l'ammoniaque la solution aqueuse concentrée du principe odorant.

Sel de magnésie. — En faisant digérer le précipité barytique fraîchement préparé avec une solution concentrée de sulfate de magnésie et filtrant encore chaud pour éliminer le sulfate de baryte, on obtient un liquide qui, par refroidissement, laisse déposer des cristaux du sel de magnésie.

Sel de zinc. — Ce sel se prépare de la même manière que le précédent, en remplaçant le sulfate de magnésie par le sulfate de zinc ; il se présente sous forme de poudre cristalline.

Sel de plomb. — En agitant une solution aqueuse du composé odorant avec une solution concentrée d'acétate de plomb, on obtient un précipité blanc. Ce précipité est soluble dans l'eau chaude ; par refroidissement, le sel cristallise en écailles.

Sel d'argent. — Si on ajoute à froid quelques gouttes d'ammoniaque à une solution aqueuse du composé primitif, et que l'on verse ensuite dans la liqueur du nitrate d'argent, le sel d'argent se dépose sous forme de précipité blanc, granuleux, qui, à l'air ou au contact du liquide, devient rapidement noir. Lorsqu'on veut obtenir un sel pur, il est nécessaire d'opérer rapidement et d'éviter toute élévation de température ; autrement, il y a décomposition et réduction d'argent.

Des analyses que nous avons faites de ces sels, il résulte qu'ils ont pour formule générale :

$$C^8 H^7 R O^5.$$

Dans cette formule, R représente 1 équivalent de métal :

Produit bromé de substitution. — Quand on dissout la combinaison odorante dans un peu d'alcool et que l'on fait arriver de la vapeur de brome sur cette solution concentrée, il se dépose immédiatement des lamelles cristallines d'une combinaison bromée. Cette combinaison peut être aisément purifiée par des cristallisations répétées dans l'alcool ; elle fond entre 160-161 degrés (non corrigé), et, d'après le dosage du brome qu'elle contient, elle a pour formule : $C^8 H^7 Br O^5$.

Produit iodé de substitution. — On obtient un composé iodé analogue, ayant pour formule : $C^8 H^7 I O^5$, en mélangeant une solution aqueuse, saturée à 15-20 degrés de la combinaison odorante, avec un égal volume d'une solution alcoolique d'iode (3 parties d'iode pour 100 parties d'alcool) et chauffant au bain-marie dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux jusqu'à disparition presque complète de la couleur rouge due à l'iode. Par la disposition, il se dépose des aiguilles jaunes ou orangées que des cristallisations répétées décolorent presque complétement. Le point de fusion de ce corps est de 174° centigrades. La composition indiquée plus haut a été confirmée par le dosage de l'iode.

La substance odorante que nous venons de décrire et qui résulte de l'action du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique sur la coniférine ou ses produits de dédoublement, possède les mêmes propriétés qu'un corps connu depuis longtemps, mais qui n'avait encore été produit que par l'organisme végétal ; elle est identique avec un corps que l'on trouve dans la vanille et qui est la cause de son arome, avec la *vanilline*.

VANILLINE NATURELLE.

La vanilline contenue dans les gousses de vanille se porte souvent en partie à leur surface sous forme d'aiguilles blanches, brillantes, et on peut l'isoler assez facilement, quoique en petite quantité, par des procédés mécaniques. Cette substance a été plusieurs fois l'objet de recherches chimiques (1). Pendant longtemps, cependant, ces recherches n'ont conduit à aucun résultat, parce qu'on n'obtenait pas la vanilline en assez grande quantité ou dans un état de pureté suffisant.

La formule, le point de fusion, les autres propriétés physiques et les propriétés chimiques de ce corps, au point de vue de la formation de ses sels, n'ont été déterminés que dernièrement par M. Carles (2).

Les faits observés par lui s'accordent complétement avec les résultats que nous a donnés la vanilline préparée au moyen de la coniférine ; ils sont, en outre, confirmés par les résul-

(1) Vée. *Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, t. XXXIV, p. 412. — Gobley, *ibid.*, p. 404. — Stockeley. *Zeitschrift für Chemie*, 1865, p. 467, etc.

(2) Carles. *Bulletin de la Société chimique*, 1872, p. 12.

tats obtenus, il y a quelque temps, par M. le professeur W. Hofmann, dans une étude sur la vanilline naturelle.

La publication du mémoire de M. Carles a empêché celle de ces dernières expériences; mais l'auteur a bien voulu nous les communiquer pour notre usage personnel.

M. Carles n'est pas arrivé à établir les rapports qui lient la vanilline aux autres combinaisons organiques ; aussi avons-nous dirigé nos recherches de ce côté. Ce point était pour nous d'autant plus important que nous devions espérer arriver par là à la connaissance de la constitution chimique de la coniférine.

ACIDE PROTO-CATÉCHIQUE.

Quand on fait tomber peu à peu de la vanilline dans de la potasse fondue et additionnée d'un peu d'eau, et qu'on chauffe avec précaution jusqu'à cessation du dégagement d'hydrogène, on obtient après refroidissement une masse légèrement colorée en brun qui se dissout dans l'eau en laissant un léger résidu de charbon. Le liquide acidulé par l'acide sulfurique et filtré cède à l'éther un composé très-acide qui, après distillation ou évaporation de l'éther, reste sous forme de masse cristalline brune. En décolorant par un peu de noir animal et faisant recristalliser dans l'eau, on obtient de belles aiguilles ou des tables rhombiques. Ce corps est un acide fort et donne avec les bases des sels bien définis. Son sel de plomb se distingue par son insolubilité dans l'eau et se prête fort bien à la purification de l'acide. Pour extraire l'acide de ce sel de plomb, on le met en suspension dans un peu d'eau chaude et on fait passer dans le mélange un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le plomb à l'état de sulfure. On filtre à chaud ; la solution, presque incolore, laisse déposer après évaporation et refroidissement des aiguilles blanches de l'acide pur.

Ces cristaux s'effleurissent à une température élevée en perdant de l'eau de cristallisation ; à 100 degrés, cette eau est chassée complétement.

Desséché à la température ordinaire, cet acide a son point de fusion à 197-198 degrés (non corrigé). D'après nos analyses, il a pour formule :

$$C^7 H^6 O^4.$$

Les cristaux, débarrassés de l'eau adhérente par expression entre des feuilles de papier buvard, contiennent une molécule d'eau de cristallisation, de sorte que leur composition est représentée par la formule :

$$C^7 H^6 O^4 + 1\,Aq.$$

Ils se dissolvent aisément dans l'alcool et dans l'éther; ils sont peu solubles dans l'eau froide, mais davantage dans l'eau chaude. Leur solution aqueuse est colorée en vert intense par le perchlorure de fer; l'addition par petites portions d'une solution étendue de soude ou d'ammoniaque fait passer la couleur du vert au bleu, puis au violet, et enfin au rouge ; si on agitait immédiatement l'alcali en solution concentrée, on aurait de suite du rouge.

Les sels purs de protoxyde de fer n'ont pas d'action sur la solution de cet acide. A la température ordinaire, il réduit les sels d'argent à la longue ; la réaction a lieu de suite en présence d'une petite quantité d'ammoniaque.

La détermination du point de fusion, l'analyse et les propriétés de cet acide suffisent à démontrer qu'il n'est autre que l'acide proto-catéchique.

Le produit du dédoublement et la coniférine elle-même peuvent aussi bien que la vanilline donner naissance à cet acide.

PYROCATÉCHINE.

L'acide protocatéchique, obtenu comme nous venons de le dire, fournit par la distillation sèche de l'acide carbonique et de la pyrocatéchine pure dont l'identité est établie aussi bien par sa réaction avec le chlorure de fer que par son point de fusion, 112 degrés. C'est là une nouvelle preuve que l'acide obtenu par nous est absolument identique avec l'acide protocatéchique produit pour la première fois par Strecker au moyen de l'acide piperique.

Nous devons ici faire remarquer une différence entre les réactions que donnent avec le chlorure de fer l'acide protocatéchique et la pyrocatéchine. Une solution aqueuse d'acide protocatéchique ne fait que se colorer en vert foncé sous l'influence du perchlorure de fer, tandis qu'une solution aqueuse de pyrocatéchine donne avec le perchlorure de fer un préci-

pité vert foncé ; l'addition d'ammoniaque concentré colore dans le premier cas la solution en rouge clair, et, dans le second cas, la liqueur devient violet trouble.

La pyrocatéchine se distingue en outre de l'acide protocatéchique parce que sa solution aqueuse réduit immédiatement à froid le nitrate d'argent.

La pyrocatéchine se produit par la distillation sèche de la vanilline, de la coniférine et du produit de dédoublement, aussi bien que par celle de l'acide protocatéchique.

DE LA CONSTITUTION CHIMIQUE DES COMBINAISONS DÉRIVÉES DE LA CONIFÉRINE ET DES RAPPORTS QUI EXISTENT ENTRE CES COMPOSÉS.

Il résulte des faits qui précèdent que, par suite de décompositions successives, la coniférine donne naissance à la série des produits suivants :

Coniférine.....	$C^{16}H^{22}O^{8}$		
Produit de dédoublement.	$C^{10}H^{12}O^{3}$	Glucose.	$C^{6}H^{12}O^{6}$
Vanilline.....	$C^{8}H^{8}O^{3}$		
Acide protocatéchique....	$C^{7}H^{6}O^{4}$		
Pyrocatéchine.....	$C^{6}H^{6}O^{2}$,		

et les derniers membres de la série peuvent être préparés au moyen de tous les produits qui les précèdent.

Pyrocatéchine et acide protocatéchique. — La pyrocatéchine, une benzine dioxhydrilé et l'acide protocatéchique, un acide benzoïque dioxhydrilé sont des combinaisons étudiées depuis longtemps et pour lesquelles la position des groupes oxhydrile peut à peine être l'objet d'un doute ; il ne reste donc qu'à établir le rapport qu'il y a entre l'acide protocatéchique et la vanilline et le produit de dédoublement.

Constitution chimique de la vanilline. — La formation de l'acide protocatéchique au moyen de la vanilline montre que ce corps appartient à la série des combinaisons aromatiques et qu'il dérive d'une molécule de benzine qui présente les affinités libres indiquées par la formule suivante :

$$C^{6}H^{3}\begin{cases} O - \cdot - \\ O - \cdot - \\ C - \cdot - \end{cases}$$

Un corps, dont la formule brute est $C^{8}H^{8}O^{3}$, et qui doit satisfaire aux conditions que nous venons d'énoncer ne peut contenir le groupe carboxyle, ce n'est donc pas un acide proprement dit. Comme il n'en forme pas moins des sels avec les bases, on est conduit à penser qu'il contient un ou plusieurs groupes phénoloxhydrile dont l'hydrogène peut comme celui du groupe carboxyle être remplacé par un métal.

Comme les sels de vanilline sont monoatomiques, il est vraisemblable que l'affinité libre du second atome d'oxygène, de celui qui est uni directement au résidu benzinique, est saturée non pas par 1 atome d'hydrogène pouvant être facilement remplacé par un métal, mais, au contraire, par un radical organique. Comme la formule de la vanilline est $C^{8}H^{8}O^{3}$, et qu'il y a un rapport bien déterminé entre elle et le reste d'acide protocatéchique,

$$C^{6}H^{3}\begin{cases} - \cdot - O - \cdot - \\ - \cdot - O - \cdot - \\ - \cdot - C - \cdot - \end{cases}$$

ce radical doit être un radical méthylique CH^{3}.

La constitution chimique de la vanilline serait alors :

$$C^{6}H^{3}\begin{cases} OCH^{3} \\ OH \\ COH \end{cases}$$

et ce corps serait l'éther méthylique primaire de l'aldéhyde protocatéchique.

Si les suppositions qui ont conduit à cette formule sont justes, l'acide iodhydrique fumant doit à une haute température produire de l'iodure de méthyle par son action sur la vanilline. Cette production a déjà été constatée par Carles et nous l'avons aussi observée ; le second produit de la réaction devrait être de l'aldéhyde protocatéchique.

Malheureusement l'action de l'acide iodhydrique fumant vers 100-130 degrés dans des tubes scellés est trop énergique ; il se forme bien de l'iodure de méthyle, mais on n'obtient comme second produit qu'un corps noir, amorphe, ioduré, résultant d'une action ultérieure.

On arrive, au contraire, à un bon résultat en substituant l'acide chlorhydrique étendu à l'acide iodhydrique fumant.

En faisant digérer pendant longtemps de la vanilline avec cet acide vers 180-200 degrés dans des tubes fermés, il se dégage, quand on ouvre ces derniers, un gaz brûlant avec une flamme bordée de vert (chlorure de méthyle), et la liqueur acide dans laquelle il s'est déposé très-peu de matière résineuse cède à l'éther une substance cristallisable présentant toutes les propriétés de l'aldéhyde protocatéchique telle qu'elle a été préparée par MM. Fittig et Remsen au moyen du chlorure de dichlorpiperonyle et du piperonal. Cette expérience démontre bien la nature aldéhydique de la vanilline, indiquée déjà d'ailleurs par la manière dont elle se comporte avec le nitrate d'argent.

L'anhydride acétique réagit sur la vanilline pour produire de la vanilline acétylée :

$$C^6H^3\begin{cases}OCH^3\\OC^2H^3O;\\COH\end{cases}$$

dans les mêmes circonstances, le chlorure de benzoyle donne naissance à une vanilline benzoylée de la formule :

$$C^6H^3\begin{cases}OCH^3\\OC^7H^5O\\COH\end{cases}$$

Ces deux corps n'ont pu être complétement debarrassés des traces de vanilline qui y adhérèrent. Cependant, l'analyse qui en a été faite ne laisse aucun doute sur leur mode de formation par la substitution à l'hydrogène des groupes acétyle et benzoyle.

Ces faits montrent bien que la formule que nous avons, d'après les considérations développées plus haut, assignée à la vanilline, représente sa véritable constitution ; c'est donc bien un éther méthylique primaire d'aldéhyde protocatéchique.

Constitution du produit de dédoublement. — Comme le produit de dédoublement donne de l'acide protocatéchique, lorsqu'on le fond avec de la potasse, il doit de même se déduire d'un résidu d'acide protocatéchique :

$$C^6H^3\begin{cases}-\cdot-O-\cdot-\\-\cdot-O-\cdot-\\-\cdot-C-\cdot-\end{cases}$$

Sa formule brute $C^{10}H^{12}O^5$ se distingue de celle de la vanilline $C^8H^8O^3$ par C^2H^4 en plus ; il ne forme pas de sels avec les bases, ne donne pas de produits acétylés ou benzoylés avec l'anhydride acétique ou le chlorure de benzoyle, comme cela aurait lieu s'il contenait un ou plusieurs groupes oxhydriles.

Il est donc probable que ce corps est l'éther éthylméthylique de l'aldéhyde protocatéchique ou l'éther éthylique de la vanilline

$$C^6H^3\begin{cases}OCH^3\\OC^2H^5\\COH\end{cases}$$

et que sa formation au moyen de la vanilline par l'action de l'acide sulfurique ou du mélange oxydant est due à une saponification partielle ; la production d'aldéhyde éthylique dans cette réaction est d'accord avec cette hypothèse.

L'acide iodhydrique devrait alors produire, dans son action sur ce corps, un mélange d'iodure de méthyle et d'iodure d'éthyle ; c'est, en effet, ce qui a eu lieu.

En faisant digérer le produit de dédoublement avec de l'acide iodhydrique fumant dans des tubes fermés à la lampe vers 150 à 160 degrés, on obtint un iodure bouillant entre 40 et 72 degrés. Le point d'ébullition de l'iodure de méthyle est de 45 degrés ; celui de l'iodure d'éthyle, de 72 degrés. Plusieurs déterminations de la densité de vapeur de cet iodure, faites avec l'appareil d'Hofmann, ont donné presque exactement la moyenne des densités de vapeur des deux iodures.

Il était désirable de pouvoir séparer les deux iodures, et pour cela nous avons opéré de la manière suivante :

On versa sur le mélange de la solution d'ammonique à 15 pour 100 qui, comme l'a montré M. le professeur Hofmann, attaque bien plus rapidement l'iodure de méthyle que l'iodure d'éthyle. On laissa en contact pendant deux jours en agitant de temps en temps. On sépara alors le liquide de la couche huileuse restée au fond, on dessécha cette matière huileuse et on la distilla. Le liquide distillé, soumis à l'épreuve de la densité de vapeur, donna un nombre qui ne différa que de 1 à 1 $^1/_2$ unités (les densités étant rapportées à l'eau) de la densité de vapeur de l'iodure d'éthyle).

La solution ammoniacale aqueuse laissa déposer par l'évaporation un iodure d'ammonium à quatre radicaux qui fut séparé des iodures moins complexes par l'ébullition avec une lessive de soude. La substance qui se déposa par évaporation de la solution alcaline fut essorée, autant que possible, entre des feuilles de papier à filtre et, après l'avoir desséchée, on la fit cristalliser dans l'alcool.

Un dosage de l'iode de ce corps donna un nombre montrant qu'il est formé presque exclusivement d'iodure de tétraméthylammonium.

Nous étions donc parvenus à séparer les deux iodures et à faire ainsi la séparation cherchée.

L'acide iodhydrique attaque très-violemment le produit de dédoublement; on n'obtient pas, outre les iodures, de l'aldéhyde protocatéchique ; il nous est arrivé, au contraire, quand l'action avait été conduite lentement et à la température relativement basse de 100 degrés, de reconnaître dans la solution aqueuse, séparée par distillation des iodures, la présence de l'acide protocatéchique et de la pyrocatéchine.

La constitution assignée plus haut au produit de dédoublement se trouve donc confirmée par ces expériences.

Constitution de la coniférine. — Cette dernière vérification doit nous faire considérer comme résolu le problème que nous nous étions posé au commencement de notre travail : l'élucidation de la constitution de la coniférine.

Ce corps est un glucoside produit par l'union du glucose avec l'éther éthylméthylique de l'aldéhyde protocatéchique, avec élimination d'eau.

En présence de l'étroite relation qui existe entre l'aldéhyde protocatéchique, la vanilline et le produit de dédoublement de la coniférine, on est porté à essayer de former les deux derniers de ces produits au moyen du premier ; et, d'après le rapport qui relie l'acide protocatéchique et son aldéhyde, au créol, l'éther méthylique primaire de la pyrocatéchine à l'aldéhyde et l'acide anisique, il ne serait pas impossible que l'on parvînt à faire d'une autre manière la synthèse de la vanilline et du produit de dédoublement.

Nous dirigeons, dès à présent, nos recherches de ce côté et nous espérons bientôt pouvoir en communiquer les résultats à la Société.

NOTICES DIVERSES.

Sur les mélanges réfrigérants.

Par M. Berthelot.

1° Les recherches que j'ai présentées à l'Académie sur les hydrates cristallisés de l'acide sulfurique (*Comptes-rendus*, t. LXVIII, p. 716), fournissent les données nécessaires pour calculer l'abaissement de température que ces hydrates développent, lorqu'on les mélange avec de la neige ou de la glace pilée. Je crois utile d'entrer dans quelques détails à cet égard, ainsi que sur les mélanges réfrigérants en général.

2° L'effet thermique qui se produit lorsqu'on mélange de la neige avec de l'acide sulfurique bihydraté cristallisé solide est la somme de trois effets, savoir : la fusion de cet acide, qui absorbe de la chaleur, la fusion de la glace, qui en absorbe également, enfin la combinaison

des deux liquides, qui dégage de la chaleur. Soit, par exemple, 3 parties d'acide et 8 parties d'eau, c'est-à-dire en équivalents SO^4H, HO (58 grammes), et 17HO (153 grammes) les deux corps solides, et pris à 0 degré :

La fusion de SO^4H,HO absorbe, d'après mes expériences.....	— $1^{cal},840$	— 9,015
Celle de 17HO absorbe, d'après M. Desains, 0.715×17.....	— $12^{cal},155$	
L'union de SO^4H,HO avec 17HO dégage (les deux corps liquides).....	+ $4^{cal},900$	

Telle est la quantité de chaleur absorbée par 211 grammes du mélange. Pour avoir l'abaissement de température, il suffit de diviser par le produit du poids du mélange et de sa chaleur spécifique, soit par

$$211 \times 0{,}813 = 171{,}5 ;\ \text{on trouve ainsi} - 52°,6.$$

Si l'on opérait à une température initiale différente et avec des composants refroidis à l'avance, un calcul fondé sur la formule qui exprime la variation de la chaleur des réactions avec la température (*Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. VI, p. 304) montre que la chaleur absorbée s'accroît de $U - V = -(0^{cal},1715 - 0{,}089)$, soit $^1/_{110}$ environ pour chaque degré de moins dans la température initiale. En partant de — 20 degrés, l'abaissement additionnel sera — 62 degrés, etc.; il croît à mesure que la température initiale est plus basse, mais lentement.

Si l'on employait le bihydrate sulfurique à l'état liquide à 0 degré, la chaleur absorbée serait seulement — $7^{cal},155$, et l'abaissement — 42 degrés; à partir de — 20 degrés, il serait — 50 degrés, ce qui amène la température finale à — 70 degrés.

Enfin, le monohydrate sulfurique, SO^4H liquide, en présence de 18HO solide, à partir de zéro, absorbera seulement $4^{cal},025$, en produisant — 23°,7.

Ces absorptions de chaleur et ces abaissements de température changent, on le voit, un peu avec la température initiale; les températures finales seront donc d'autant plus basses que l'on partira d'un mélange déjà plus refroidi. La seule limite est le *point de congélation* du mélange d'eau et d'acide sulfurique; or, ce point est situé excessivement bas.

3° On trouve dans les auteurs que l'on peut obtenir un froid de — 32°,5 avec 3 parties de neige et 1 partie d'acide sulfurique liquide renfermant le cinquième de son poids d'eau additionnelle. Un mélange analogue, avec des matériaux refroidis préalablement, à — 7 degrés, abaisserait la température jusqu'à — 51 degrés. Dès le XVIIIe siècle, le mercure a pu être congelé avec de semblables mélanges de neige et d'acide sulfurique dilué. MM. Isidore Pierre et Puchot, dans des expériences récentes, ont obtenu seulement — 26 degrés avec le mélange de 3 parties de bihydrate cristallisé, et de 8 parties de glace pilée.

Tous ces nombres sont inférieurs à ceux de la théorie. Mais il convient d'observer que la chaleur se partage entre les substances mélangées et leurs enveloppes; le rayonnement entraîne des déperditions considérables. En outre, et ceci est la principale cause des différences observées, une partie de la glace demeure solide et diminue proportionnellement le froid obtenu. La neige est préférable à la glace sous ce rapport.

4° C'est au moyen des mélanges d'acide nitrique dilué et de neige que l'on a surtout opéré au siècle dernier pour solidifier le mercure, problème qui a si fort préoccupé les chimistes d'autrefois. Voici le calcul relatif à l'un des mélanges les plus employés. Soit l'acide nitrique AzO^6H + 3HO, avec 2 fois son poids de neige ($10H^2O^2$); la chaleur absorbée à partir de 0 degré est — $11^{cal},000$; l'abaissement de température : — 56 degrés.

5° En général, la production artificielle du froid repose sur l'un des trois artifices suivants, isolés ou réunis dans une même action :

1° Transformation d'un liquide ou d'un solide en gaz (vaporisation de l'éther, de l'acide sulfureux; bicarbonate traité par un acide);

2° Liquéfaction d'un solide au contact d'un liquide (solution des sels) ou d'un autre solide (acide sulfurique cristallisé et glace; glace et chlorure de calcium, etc.);

3° Réaction chimique opérée au sein d'un liquide, avec formation de substances dont la dissolution absorberait plus de chaleur que celle des composés primitifs (acétates alcalins dissous et acide tartrique dissous, d'après mes expériences); ou bien formation de corps qui se décomposent à mesure au sein de l'eau, tels que les sels des acides faibles (carbonate

d'ammoniaque formé par le mélange d'un carbonate alcalin dissous et du sulfate ou de l'azotate d'ammoniaque dissous), les sels acides, etc.

6° Quelle que soit la réaction employée, l'abaissement de température $t - t_1$ peut être calculé d'après la connaissance de la chaleur absorbée dans la réaction, Q_t, du poids des produits entre lesquels elle se répartit, p, p', et de leurs chaleurs spécifiques, c, c', respectives;

$$t - t_1 = \frac{Q_t}{\Sigma pc}.$$

Cet abaissement change lentement avec la température initiale t, toutes les fois que Q_t est considérable et que les chaleurs spécifiques peuvent être regardées comme constantes, ainsi que le montre la formule rappelée plus haut. D'ailleurs il est limité par les points de congélation des solutions salines, qui ne permettent pas d'abaisser indéfiniment la température.

Observons qu'aucun système n'est susceptible de produire un refroidissement comparable à celui d'une masse liquide qui se transforme intégralement en gaz, comme il est facile de le reconnaître par le calcul. Par exemple, l'éther en se vaporisant produirait un abaissement théorique de — 192 degrés; le sulfure de carbone, — 530 degrés; l'ammoniaque liquéfiée, — 460 degrés; le protoxyde d'azote, 440 degrés. Mais le refroidissement s'arrête bien au-dessous de ces termes purement virtuels, et cela dès que la tension de vapeur du liquide qui se change en gaz devient si faible, que le froid produit dans un temps donné est compensé par le rayonnement ambiant qui réchauffe le système. En fait, le froid produit par la vaporisation d'un liquide, même dans le vide, ne permet guère d'abaisser la température plus de 60 à 80 degrés au-dessous du point d'ébullition de ce liquide sous la pression atmosphérique; on n'est parvenu à 100 degrés que dans un seul cas jusqu'ici, celui de la congélation de l'eau dans le vide. Quoi qu'il en soit, ces chiffres, soit théoriques, soit pratiques, établissent qu'aucun procédé de refroidissement n'est comparable à la vaporisation; l'industrie est arrivée pratiquement au même résultat. Si je le rappelle ici, c'est pour montrer que les sources de froid dont nous disposons dans les gaz liquéfiés n'ont pas dit leur dernier mot. Par un emploi mieux dirigé des ressources que la théorie indique, on doit pouvoir aller beaucoup plus bas qu'on ne l'a fait jusqu'à présent, et approcher davantage de ce zéro absolu, que les doctrines actuelles semblent fixer vers — 273 degrés.

De la fixation des mordants de fer et d'alumine sur les tissus de coton (Suite) (1).

Après l'oxydation des pièces dans les étendages humides, il est prudent, lorsque l'on veut travailler régulièrement, de dégommer et de teindre des échantillons pour voir si les pièces sont suffisamment oxydées; le chimiste juge alors, d'après la vivacité et l'intensité des couleurs obtenues, si l'oxydation est suffisante.

Dans le cas où l'oxydation ne serait pas bien faite, il faudrait prolonger la durée de l'exposition dans les étendages, ou la compléter par des additions d'oxydants au bain de dégommage.

Pour le cachou garancine, dans le cas d'une oxydation imparfaite, il faudrait ajouter par litre de bain de dégommage 1 à 2 grammes de bichromate de potasse.

Lorsque l'oxydation des violets et des grenats, et de toutes les couleurs qui contiennent du mordant de fer, n'est pas bien développée, on ajoute par litre de bain de dégommage 5 à 10 grammes d'hypochlorite d'ammoniaque.

Préparation de l'hypochlorite d'ammoniaque.

100 grammes chlorure de chaux à 5 $^1/_4$°B;

Y ajouter peu à peu :

40 grammes sulfate d'ammoniaque à 12°B.

---

(1) Voir numéro de mai, page 488.

Préparation du sulfate d'ammoniaque.

A 140 grammes ammoniaque liquide, ajouter peu à peu 50 grammes acide sulfurique étendu de 150 grammes d'eau.

Il est évident que l'oxydation par les étendages, pour être bien faite, demande beaucoup de soins; l'oxydation instantanée, par le foulardage au chlorate de potasse, se fait comparativement beaucoup plus facilement et sans préoccuper le chimiste.

Le procédé suivant m'a donné pendant plusieurs années, en Allemagne, où l'air est souvent agité par des vents secs et froids, des résultats plus réguliers et meilleurs que l'oxydation humide des étendages faite dans les meilleures conditions.

On foularde les pièces dans le bain suivant :

Eau.....	7 litres.
Chlorhydrate de magnésie à 15° Baumé.	1/4 litre.
Chlorate de potasse.....	60 grammes.
Nitrate d'ammoniaque.....	30 —

On sèche les pièces et on imprime après le foulardage les mordants de fer et d'alumine.

La proportion de sel d'étain pour les rouges à l'acétate d'alumine doit être plus forte que par l'oxydation par les étendages.

Le nitrate d'ammoniaque se prépare directement, ainsi que le chlorhydrate de magnésie; ces sels déliquescents donnent aux tissus l'humidité convenable pour obtenir une bonne impression et une oxydation donnant des couleurs plus belles et plus régulières que n'importe quel autre procédé d'oxydation.

L'oxydation déliquescente instantanée a, en outre, l'avantage de donner, comparativement aux autres systèmes, une économie de garancine que j'estime de 600 à 700 grammes par pièce de 100 mètres pour les fonds puce.

L'emploi de ce procédé ayant absorbé, de 1851 à 1854, de grandes quantités de chlorate de potasse, a fait renchérir ce sel en Allemagne; cela m'a fait prendre la détermination de le préparer moi-même de la manière suivante :

Je préparais de l'hypochlorite de soude au moyen du chlorure de chaux et de carbonate de soude, ou bien de sulfate de soude; je faisais ensuite bouillir cet hypochlorite de soude jusqu'à son entière transformation en chlorate de soude.

Comme je ne faisais pas cristalliser le chlorate de soude ainsi obtenu, j'économisais les frais d'évaporation, et il me revenait beaucoup moins cher que le chlorate de potasse du commerce, qu'on m'a alors offert à des prix bien inférieurs; j'ai répondu à MM. les fabricants de produits chimiques prussiens :

Trop tard!

Votre avidité sera votre châtiment!

J'avais ma revanche.

J'ai aussi essayé de préparer le chlorate de soude en transformant le chlorure de chaux, par l'ébullition, en chlorate de chaux, puis en chlorate de soude au moyen du sulfate de soude; mais ce procédé est moins bon : le chlorate de soude ainsi obtenu contient toujours de la chaux qui est nuisible.

L'oxydation étant bien faite, on fait subir aux pièces imprimées avec les mordants de fer, les mordants d'alumine, le cachou, le gris cachou et les mordants d'oxyde de plomb, l'opération du bouzage ou dégommage, qui a pour but, avec le concours des lavages et des battages subséquents, de compléter la fixation des mordants, et d'enlever l'épaississement et l'excédant des mordants et tout ce qui n'est pas combiné avec le tissu.

La bouze de vache, additionnée de craie, dont on s'est servi longtemps avec succès pour cette opération, a été remplacée par le silicate de soude généralement employé pour beaucoup de genres.

Voici les proportions employées pour le dégommage des doubles roses alizarine et fleurs, et des rouges et noirs avivés :

On dégomme au large dans deux cuves à roulettes au silicate de soude; les cuves communiquent entre elles par un tube de 5 centimètres de diamètre.

Chacune de ces cuves contient 4,500 litres d'eau.

On monte la première cuve avec 40 litres silicate de soude à 20° B., et la seconde avec 30 litres de silicate de soude à 20° B.

On passe les doubles roses à 70° C, et les rouges et noirs à 80° C.

La pièce met environ trois minutes à passer dans les deux cuves.

Passage au clapot-traquet, une fois pour les dessins légers et deux fois pour les genres chargés.

Après ce premier dégommage, les pièces passent en eau chaude. Ce lavage se donne dans un bac ordinaire où les pièces passent pendant vingt minutes à une température de 50° C.

Puis on dégomme une deuxième fois en boyaux pendant vingt minutes, à une température de 50° C, dans un bac ordinaire contenant 600 litres d'eau, à laquelle on ajoute 3 litres silicate de soude à 20° B.

La durée de ce second dégommage varie, suivant les dessins, de vingt à trente minutes.

Deux lavages au clapot-traquet.

Pour les dessins chargés, on dégomme une troisième fois en employant les mêmes proportions que pour le deuxième dégommage.

On finit en donnant deux passages au clapot-traquet.

Pour le genre garancine avec noir-puce, cachou et violet, et pour les puces fleurs ou alizarine, on dégomme ainsi qu'il est indiqué ci-dessus, avec la différence qu'on prend pour la première cuve, de 4,500 litres d'eau, 60 litres de silicate de soude à 20° B., et, pour la deuxième cuve, 50 litres de silicate de soude à 20° B.

On se sert aussi, surtout en Angleterre, pour le dégommage, d'un mélange de sel à bouzer (phosphate de soude et de chaux), d'arséniate de potasse ou d'arséniate de soude et de craie.

Pour la plupart des dégommages, et notamment pour les rouges garancine chargés et le genre garancine, ce mélange donne de très-bons résultats; il a en outre l'avantage de corriger un peu l'insuffisance de l'oxydation des mordants de fer.

Voici les proportions qu'on emploie :

On monte la première cuve de 4,500 litres d'eau avec 5 litres de bain de dégommage A, et la seconde cuve de 4,500 litres d'eau avec 5 autres litres du même bain, en ayant soin d'ajouter à chaque cuve 5 kilogrammes de craie bien délayée avec de l'eau.

On passe les pièces à une température de 75° C. et on leur donne un lavage au clapot-traquet.

On donne un second dégommage dans une cuve ordinaire à 60° C. pendant trente minutes en prenant :

Bain de dégommage A.....	1 litre.
Eau.....	800 litres.
Craie.....	1 kilogramme.

Laver au clapot-traquet et passage en eau chaude en boyaux dans un bac ordinaire pendant vingt minutes à 55° C.

Troisième dégommage avec :

Eau.....	800 litres.
Bain de dégommage A.....	1 litre.
Craie.....	1 kilogramme.

Vingt minutes à 50° C.

Laver au clapot-traquet, et les pièces sont bonnes pour la teinture.

Préparation du bain de dégommage A.

20 litres eau bouillante; y dissoudre :

Biarséniate de potasse.....	8 kilogrammes.
Sel à bouzer.....	4 —

Ajouter peu à peu, à chaud :

Craie.....	8 kilogrammes.

Agiter le bain avant de l'employer.

Les opérations pour les pièces destinées à être teintes, et en général pour toutes les pièces mouillées, doivent, autant que possible, se suivre sans grande interruption, attendu que,

malgré les lavages les plus énergiques et les dégommages répétés, il reste toujours un peu d'épaississant dans les fibres des parties imprimées, et l'expérience prouve que cet épaississant, retenant une certaine quantité de mordant non combiné, agit sur le blanc au moyen de l'eau dont les pièces sont imprégnées, et donne aussi dans certains cas des impressions moins nettes et même des taches.

Il est donc utile, avant de les teindre, de laver les pièces au clapot lorsqu'elles sont restées inactives pendant quelque temps après le dégommage; ce lavage enlève les impuretés ramollies et devenues solubles pendant le repos des pièces mouillées. A. Schultz.

BREVETS D'INVENTION.

BREVET pour la transformation du toluène en orcine et orcéine, matière colorante (MM. Vogt et Hennuyer) (1).

Les auteurs ont rendu industriel le procédé scientifique qu'ils ont décrit précédemment et que nous publierons prochainement dans ce journal, bien qu'il remonte à 1872. Voici la copie exacte et complète de leur brevet.

On traite le toluène ou le toluène chloré ou bromé par l'acide sulfurique concentré, de façon à produire l'acide disulfoconjugué du toluène ou chloro ou bromo-sulfoconjugué du toluène, mélangés d'un excès d'acide sulfurique.

On ajoute à ce mélange d'acides de la chaux ou du carbonate de chaux qui sépare l'acide sulfurique en excès à l'état de sulfate de chaux insoluble; on peut encore, pour ne pas perdre l'acide sulfurique, faire agir le produit sur le sel marin. Il se dégage de l'acide chlorhydrique et le résidu renferme du sulfate de soude et les acides disulfoconjugués ou chloro ou bromo-sulfoconjugués du toluène; on ajoute une certaine quantité d'eau et l'on décante le liquide qui contient les acides sulfoconjugués, puis on peut le neutraliser par la chaux.

La dissolution renferme les disulfotoluate ou chloro ou bromo-crésysulfite de chaux, qu'on transforme en sels de soude à l'aide du sulfate ou du carbonate de soude. Ces sels fondus, après dessiccation, avec le double de leur poids de soude et de potasse, sous pression ou à l'air libre, fournissent l'orcine et des salicylates et crésylates de soude et de potasse; la réaction s'effectue vers 280 à 300 degrés.

On dissout la masse fondue dans l'eau, on sature par l'acide chlorhdydrique ou par l'acide sulfurique, on concentre et l'on fait cristalliser le chlorure ou le sulfate de sodium. L'eau-mère contient l'orcine, qui, traitée par les moyens ordinaires (action d'un alcali ammoniaque, chaux, etc., etc., en présence de l'air) est transformée en orcéine, matière colorante de l'orseille.

En résumé, nous entendons breveter comme notre invention :

1° La transformation du toluène en orcine et orcéine par la décomposition de l'acide disulfoconjugué par la potasse et la soude, à la pression ordinaire ou sous pression.

2° La transformation des acides chloro et bromo-sulfoconjugués du toluène en orcine et orcéine par les mêmes moyens.

BREVET sur la fabrication de l'alizarine artificielle, pris par MM. Meister Lucius et Bruning, à Hœchst, près Francfort-sur-le-Mein, en date du 6 septembre 1872, d'après la publication qui vient d'en être faite dans le numéro 8, 11 mai 1874, du *Journal de la Société chimique de Berlin*.

On fait chauffer pendant environ trois heures, dans un vase de fer émaillé ou garni d'argile à l'intérieur, de l'anthracène pur, d'un point de fusion de 207 à 210 degrés, avec $^1/_4$ de son poids de bichromate de potasse et 12 parties d'acide azotique d'une densité de 1.05.

On dissout dans 6 parties d'acide azotique bouillant, de 1.5 de densité, l'anthraquinone

(1) Brevet français, n° 97,641, 28 décembre 1872.

résultant de cette première réaction; on est sûr que la solution est complète quand une petite portion du liquide, abandonnée au refroidissement, ne dépose plus d'anthraquinone; la liqueur contient alors de l'anthraquinone mononitré qui, lorsqu'on ajoute de l'eau, se dépose sous forme de précipité jaune.

On lave et dessèche ce précipité, et on le chauffe dans un vase convenable avec 9 à 12 parties de solution de soude caustique d'une densité de 1.3 à 1.4. On s'arrête quand en ajoutant de l'acide chlorhydrique à une petite portion de la liqueur il n'y a plus augmentation du précipité. On laisse refroidir la masse, on la fait bouillir avec de l'eau, on filtre et, dans la liqueur filtrée encore chaude, on précipite la matière colorante par un acide. Après lavage, le précipité jaune brun, ainsi obtenu, peut être employé à la teinture.

On retire de ce premier produit l'alizarine pure, au moyen de l'épuisement par l'éther, etc.

Le résidu de la masse alcaline, resté sur le filtre, consiste principalement en anthraquinone. On peut le nitrer de nouveau et s'en servir pour une nouvelle opération.

L'eau-mère acide du mononitroanthraquinone et l'acide azotique, provenant de la condensation des vapeurs qui se dégagent pendant l'oxydation de l'anthracène, peuvent aussi naturellement être utilisés de nouveau.

CORRESPONDANCE.

A propos du mémoire de M. Danet.

M. Ch. Blondeau nous adresse la lettre suivante que nous nous empressons de publier, afin de réparer la faute que nous avons commise par le retard de la publication d'une de ses notes; mais nous avons tant de travaux *composés* en arrière qu'il nous est impossible de tout publier à la fois, sans que la lettre finisse par manquer à l'imprimerie. Dr Q.

« Vous devez voir combien en ce moment l'étude des fermentations présente de l'intérêt aux savants et combien les découvertes à ce sujet se succèdent avec rapidité; aussi ne devez-vous pas vous étonner si on désire voir ses travaux publiés afin de ne pas être distancé. Il y a peu de temps qu'on discutait devant l'Académie de médecine la question de la fermentation putride; et, comme on n'avait pas signalé dans le cours de cette discussion un fait capital que je croyais être le premier à avoir découvert et qui consiste en ce que, avant de mourir, les cellules qui font partie de l'organisation émettent des sécrétions toxiques qui ont spécialement pour but de détruire cette organisation dont elles ont fait partie, je crus devoir rédiger une note à ce sujet, et je m'empressai de vous la faire parvenir; mais, comme vous ne l'avez pas encore publiée dans votre journal, il en résulte que le docteur Danet a sur moi l'avantage de la priorité, etc., etc. »

Voici, en effet, la phrase que contenait la note de notre cher collaborateur, note que M. de Castelnau a lue à cette époque, et dont le témoignage peut se joindre au nôtre :

« La putréfaction commence toujours son œuvre de destruction en agissant sur les liquides de l'économie, qui, par leur nature, présentent moins de résistance à la décomposition. Le sang est, en effet, le liquide qui se putréfie le plus vite sous l'influence des ferments de mort qui sont sécrétés par les globules qu'il contient. Ces germes de destruction, qui se multiplient avec une grande rapidité dans ce milieu dont ils changent la nature, peuvent être introduits dans le sang d'un animal bien portant, où ils exercent des ravages dont les effets sont bien faits pour frapper l'imagination. Les expériences si remarquables de M. Davaine nous ont appris combien est grande l'action toxique que peut exercer sur les animaux le sang septicémié, c'est-à-dire le sang qui a éprouvé un commencement de putréfaction. »

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

44211 PARIS. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE, et COCK, rue de Rivoli, 144.

LIBERTÉ. — ÉGALITÉ. — FRATERNITÉ.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE.

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES.

Travaux publiés à l'étranger.

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES.

JOURNAL MENSUEL.

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

391e Livraison. JUILLET. Année 1874.

SOMMAIRE.

Pages

Études sur les propriétés des corps explosibles ; par M. T.-A. Abel. 2e, 3e et 4e mémoires..... 595

Association française pour l'avancement des sciences. — Analyse de ses travaux. — Nouveau fulminate à base de picrate de plomb ; par M. Prat..... 604

Dosage de l'acide phosphorique dans le guano de Baker, et autres matières analogues ; par M. le docteur G. Gilbert (de Hambourg)..... 609

Leçons sur la fabrication de la bière (II, suite)..... 618

Le Café. — Recherche sur les conditions présentes de sa culture, sur son commerce, sur la façon dont il est traité, et sur sa consommation dans le Royaume-Uni de la Grande-Bretagne ; par M. W.-P. Branson..... 626

Comptes-rendus des mémoires publiés dans le Bulletin de la Société chimique de Berlin ; par M. F. Reverdin..... 634

Action du soufre sur le benzoate de baryte. — Action de l'acide nitreux sur l'éthylaniline. — Action de l'acide nitreux sur les phénols ; par M. C. Liebermann. — Sur l'orcine ; par M. P. Weselsky. — Sur la phloroglucine ; par M. R. Benedikt. — Sur l'action de l'oxyde de plomb à une température élevée sur l'acide phénique ; par MM. A. Behr et W.-A. Van Dorp. — Sur un nouveau mode de formation de l'oxyde de diphényle ; par M. C. Græbe. — Sur les composés nitrés de la série grasse ; par M. V. Meyer. — Sur le bromnitronaphtol. — Action du brome sur l'éthylate de sodium. — Note à ajouter au mémoire de M. C. Liebermann, sur la matière colorante obtenue par l'action de l'acide nitreux sur les phénols..... 634

Expériences de cours et appareils de laboratoire ; par M. A.-W. Hofmann..... 643

Pouvoir oxydant du charbon. — Oxydation mise en évidence par la coloration de principes incolores sous l'influence du contact de l'air. — Hydrogène phosphoré liquide. — Maximum de densité de l'eau. — Presse à sodium. — Expérience inverse de Leidenfrost pour mettre en évidence l'action de l'eau sur les métaux alcalins.... 643

De la fixation des mordants de fer et d'alumine sur les tissus de coton. Avec planche (Suite) ; par M. A. Schultz..... 647

De la teinture des mordants de fer et d'alumine en alizarine artificielle ; par M. A. Schultz..... 652

Académie des sciences..... 666

Pages

Séance du 25 Mai. — Mort de M. Chazallon, correspondant pour la section de géographie et navigation. — Études sur la transformation du fer en acier; par M. Boussingault. — Élection de M. N. de Kokscharow comme correspondant de la section de minéralogie. — L'ébullioscope Vidal. — Nouvelle espèce minérale de la province de Lerida; par M. X. Ducloux. — De l'ammoniaque et du phénate d'ammoniaque dans le traitement du choléra, etc.; par M. le docteur Déclat, etc., etc..... 666

Séance du 1er Juin. — Sur le rôle que jouent dans un aimant la section moyenne, les surfaces polaires et les armatures; par M. J. Jamin. — Étude des produits formés par l'action de l'acide chlorhydrique sur la fonte et l'acier; par M. S. Cloez. — Présentation d'un lingot de 250 kilogrammes de platine et d'iridium alliés, fondu au Conservatoire des arts et métiers, le 13 mai 1874. — Abaissement probable du débit des eaux courantes du bassin de la Seine dans l'été et l'automne de 1874; par MM. E. Belgrand et G. Lemoine. — Nouveau procédé pour graver sur cuivre; par M. Bouquet de la Grye. — Un nouveau mémoire de M. Ch. Mène, ou le vieux neuf. — Sur quelques particularités de l'histoire de la caséine et de l'albumine, à propos d'une note récente de M. Commaille; par M. Béchamp. — Mémoire de MM. Paquelin et L. Jolly. — Sur les *Tyroglyphus* qui vivent sur la vigne; par M. A. Fumouze. — Sur le mode de contagion du choléra; par M. Pellarin. — M. Charles Tellier propose de détruire les ferments parasitiques par la chaleur..... 667

Séance du 8 Juin. — Mort de M. Roulin. Notice sur ses travaux. — Sur la répartition de la chaleur développée par le choc; par M. Tresca. — Le mémoire de M. Dumas sur le Phylloxera. Ses projets pour le détruire. — MM. Paul Thenard et Marès. — Sur l'acide fluoxyborique; par M. Basarow. — M. Th. Schlæsing. — Cas d'empoisonnement par le plomb. — Sur la créatine; par M. Engel. — M. Nativelle annonce un nouveau procédé pour préparer la digitaline pure. — M. Chevreul présente le mémoire de M. Girardin. — Élection de M. Tholozan comme correspondant. — Élection de M. Studer, également comme correspondant. — Sur l'emploi du sulfure de carbone contre le Phylloxera; par M. Chefdebien. — Emploi du sable dans le même but, etc., etc..... 673

Séance du 15 Juin. — M. Bouquet de la Grye en partance pour observer le passage de Vénus. — Élection de M. de Candolle comme associé étranger..... 676

Rapport sur l'altération, la corruption et l'assainissement des rivières; par M. A. Girardin. Résumé par M. Radau..... 677

Les produits chimiques à l'Exposition universelle de Vienne (suite). — Expositions spéciales des différents pays; par M. Emile Kopp..... 689

Brevets d'invention..... 696

Nouvelle École industrielle à Rouen.

Le Laboratoire de chimie de l'École supérieure d'industrie de Rouen donne aux jeunes gens l'instruction théorique et pratique nécessaire pour aborder les industries chimiques.

La durée normale des études est de trois ans, pendant laquelle les étudiants suivent des cours de chimie générale minérale et organique, de chimie analytique, de chimie industrielle et un cours de teinture et d'impression des tissus (environ trois cents leçons).

Les travaux pratiques prennent tout le temps que n'occupent pas les leçons.

L'organisation matérielle du laboratoire permet au professeur de faire travailler chaque élève en vue du but spécial qu'il peut se proposer.

Les jeunes gens qui veulent embrasser la spécialité du coloriste trouvent, dans un atelier disposé à cet effet, l'outillage et le droguier nécessaires pour répéter les opérations de la teinturerie et de l'impression des tissus.

M. Georges Ville, professeur-administrateur au Muséum d'histoire naturelle, consacrera six conférences à l'exposition des applications les plus récentes de la science aux intérêts agricoles.

1° Dimanche 21 juin; 2° dimanche 5 juillet; 3° dimanche 12 juillet; 4° dimanche 19 juillet; 5° dimanche 26 juillet; 6° dimanche 2 août, à deux heures très-précises.

Le champ d'expériences de Vincennes est situé à côté de la redoute de Gravelle, sur la lisière du bois.

ÉTUDES SUR LES PROPRIÉTÉS DES CORPS EXPLOSIBLES.

Par M. T.-A. Abel.

DEUXIÈME MÉMOIRE (1).

Les recherches qu'on va publier dans ce deuxième mémoire sont la suite de celles qui ont été décrites dans le mémoire sur les agents explosibles, publié en 1869; elles ont principalement pour but l'examen des conditions à remplir pour déterminer la détonation des substances explosibles, et les circonstances et les résultats qui accompagnent la *transmission* de la détonation.

Le caractère exceptionnel que présentent certains corps explosibles au point de vue de leur aptitude à provoquer, par leur explosion, la détonation d'autres substances, déjà examinée et démontrée dans le mémoire précédent, a été confirmé par de nouvelles expériences. La susceptibilité de certaines substances, quand on les soumet aux effets de la détonation de certains composés, et leur inertie remarquable sous l'influence de la détonation de certains autres composés, qui d'ailleurs ne sont pas inférieurs aux premiers, quant à la force mécanique et à la chaleur développées par leur explosion, ont amené l'auteur à la conclusion qui s'y trouve énoncée et qu'on rappelle ici. Une similitude de caractère ou synchronisme dans les vibrations développées par l'explosion de certaines substances pourrait favoriser la détonation d'une substance par la détonation initiale d'une petite quantité d'une autre, tandis qu'à défaut d'un tel synchronisme une détonation initiale bien plus puissante ou l'application d'une force bien plus considérable serait nécessaire pour effectuer cette détonation par influence. Cette hypothèse, qui a été favorablement accueillie comme servant à expliquer d'une manière rationnelle l'anomalie apparente des faits cités, semble avoir reçu un nouvel appui des expériences de MM. Champion et Pellet sur l'iodure d'azote et d'autres composés explosibles, démontrant que l'explosion de certains corps sensibles ne peut être déterminée que par les vibrations d'un son d'une élévation donnée, et que l'explosion d'une substance donnée ne détermine le chant que des flammes sensibles qui représentent certaines notes d'une gamme, les autres flammes de la gamme étant mises en action par une explosion beaucoup plus forte de la même substance, ou par une explosion faible produite par un autre corps.

MM. Champion et Pellet ont fait des expériences sur la transmission de la détonation à l'iodure d'azote à des distances considérables au moyen de tubes. M. Pranzl, capitaine du génie autrichien, a aussi fait quelques expériences, d'un caractère purement pratique, sur la transmission de la détonation par l'explosion d'une charge de dynamite à des cartouches de dynamite, séparées par des intervalles dans des tubes de fer. M. Abel a cru que des expériences systématiques sur la transmission de la détonation au moyen de tubes et en faisant usage d'agents explosibles d'une sensibilité moins grande, mais d'une composition plus uniforme et plus constante que celle de l'iodure d'azote, pourraient contribuer à préciser la manière dont se comportent les substances explosibles sous l'influence de détonations produites sous des conditions diverses.

Il expérimenta d'abord avec des tubes en fer forgé de 25 à 101 millimètres de diamètre et de 153 millimètres à $2^m,12$ de longueur. Il employa comme agents explosibles la poudre-coton dans des conditions mécaniques diverses, la dynamite, le fulminate de mercure et certaines préparations qui contenaient ce dernier comme ingrédient.

Entre autres résultats intéressants obtenus dans le cours de ces expériences on reconnut, entre le coton-poudre et le fulminate de mercure, quant à la transmission de la détonation de l'un à l'autre, un manque de réciprocité dans leur mode d'action, semblable à celui qu'on avait déjà observé avec la nitroglycérine, le chlorure d'azote et le coton-poudre. Ces expériences montrèrent aussi que les conditions changent d'une manière remarquable, lorsqu'on

(1) Voir *Moniteur scientifique*, livr. 306, p. 892. Année 1869, pour le premier Mémoire.

dépasse certaines limites dans la quantité de substance employée comme *détonateur* initial. Ainsi, pour faire détoner du coton-poudre inséré dans l'une des extrémités d'un tube en fer qui n'avait que 152 millimètres de longueur et 25 millimètres de diamètre, il ne fallut pas moins de 7 grammes de fulminate de mercure fortement renfermé. Or cette charge est 50 fois plus forte que celle qui suffit pour assurer la détonation du coton-poudre comprimé, lorsqu'il est en contact immédiat avec le fulminate en explosion. D'un autre côté, la détonation de 7 grammes de coton-poudre comprimé et mis dans l'une des extrémités d'un conduit composé de deux tubes de fer placés bout à bout et mesurant ensemble $2^{m},128$ de longueur et ayant chacun 31 millimètres de diamètre, fit détoner du fulminate inséré dans l'autre extrémité, tandis que pour provoquer la détonation du coton-poudre à travers un conduit de mêmes dimensions que ce dernier, il fallut 14 grammes de fulminate de mercure renfermé. De plus, 7 grammes de cette substance suffirent à peine pour développer la détonation à travers un tube d'un plus petit diamètre et qui n'avait que 152 millimètres de longueur, et 10 grammes pour la transmettre à travers un tube semblable de 525 millimètres de longueur seulement.

Ces exemples suffisent pour indiquer la direction des résultats instructifs obtenus dans cette série d'expériences.

Quelques expériences sur une échelle relativement grande, avec les matières explosibles dont on vient de parler, ont été faites pour constater l'influence de *la matière composant le tube* sur l'effet produit. On a obtenu aussi des résultats frappants, en interposant sur le parcours de l'onde gazeuse des obstacles très-légers, des flocons de coton non tassé par exemple, qui contrariaient la transmission de la détonation, qui était certaine, d'ailleurs, quand le passage n'était pas obstrué par ces faibles obstacles.

Mais ces points ont été examinés plus en détail dans une série d'expériences exactes, faites sur une petite échelle avec du fulminate d'argent : les tubes employés étaient de même diamètre et de même épaisseur, mais ils variaient en longueur et étaient faits de matières différentes, savoir : verre, étain, laiton, papier, caoutchouc vulcanisé. Tout d'abord, les résultats obtenus semblent montrer une différence considérable entre les tubes de matière différente relativement à leur aptitude à favoriser la transmission de la détonation ; les tubes de verre étaient bien supérieurs aux autres à cet égard. Mais des expériences ont établi que cette différence n'est pas due, à un degré décisif, aux propriétés physiques : sonorité, élasticité, particulières à la substance des tubes, mais spécialement et surtout aux différents degrés d'aspérité de leur surface intérieure, et par conséquent à la diverse résistance opposée par ces surfaces à l'onde gazeuse. Ainsi, en revêtant d'une très-légère couche de blanc d'Espagne la surface intérieure d'un tube de verre, on a réduit d'environ deux tiers son aptitude à favoriser la transmission de la détonation, tandis que la facilité de transmission à travers un tube de laiton a été presque doublée en polissant ce tube à l'intérieur, et qu'elle a été triplée dans un tube de papier, quand on a revêtu son intérieur de papier glacé.

Voici quelques-uns des faits établis par ces expériences relativement à la transmission de la détonation dans les tubes.

1° La distance à laquelle la détonation peut se transmettre, au moyen d'un tube, à une masse distincte de matière explosible est subordonnée aux conditions suivantes :

a. A la nature et à la quantité de la substance employée comme *détonateur* initial, ainsi qu'à la nature de la substance qu'on veut faire détoner, mais non pas à la quantité de celle-ci ni à l'*état mécanique* dans lequel elle est exposée à l'action de la détonation ;

b. Au rapport qui existe entre le diamètre du détonateur, celui de la charge qu'on veut faire détoner, et celui du tube employé ;

c. A la ténacité ou à la roideur de la matière qui compose le tube, et, par suite, à la résistance qu'il offre à la transmission latérale de la force développée à l'instant de la détonation : cette dernière condition ne paraît pas affecter d'une manière importante les résultats produits par les détonations sur une petite échelle ; mais l'influence en devient décidément manifeste dans les opérations faites sur une plus grande échelle ;

d. Au degré d'aspérité de la surface intérieure du tube employé pour transmission de la détonation, ou en d'autres termes au degré de résistance opposé aux ondes gazeuses, et, par

conséquent, à la quantité de force dépensée pour vaincre le frottement du gaz sur les parois du tube ou tout autre obstacle introduit dans ce dernier;

e. Au degré de perfection du conduit et aux positions assignées au *détonateur* et à la charge qu'on veut faire détoner. Si le tube est fendillé ou agrandi soit à l'endroit de la détonation, soit à tout autre endroit; s'il est endommagé par les effets d'une détonation antérieure, par exemple, ou s'il y existe même une légère solution de continuité, il en résulte une diminution proportionnelle dans l'étendue de la transmission de la force. Si l'agent détonant, ou la substance qu'on veut faire détoner, est placé à l'orifice du tube au lieu d'être inséré dans ses extrémités, il est évident que les conditions deviennent comparativement défavorables à la transmission de la détonation. D'un autre côté, si l'on introduit l'agent détonant à quelque distance dans l'intérieur du tube ou si on l'insère dans l'extrémité, la perte de force par la dispersion latérale étant diminuée, l'onde gazeuse conserve sa force de détonation à une plus grande distance du point de départ.

2° Abstraction faite de la solidité ou du pouvoir de résister à un déchirement ou à une désagrégation, la nature de la matière dont se compose le tube à travers lequel la détonation est transmise semble, en général, autant qu'il a été possible d'en juger par l'expérience, ne pas exercer d'influence importante sur le résultat. En tout cas, les différences provenant du degré de poli de l'intérieur des tubes sont bien plus importantes que celles qui peuvent résulter des variations dans la nature des substances dont ces tubes sont formés.

Dans les expériences faites au moyen des tubes avec du coton-poudre, la masse sur laquelle on opérait a fait *explosion*, mais avec un effet relativement peu destructif, si même il l'était à un degré quelconque, des portions de coton-poudre étant en même temps dispersées ou quelquefois simplement enflammées. De même, l'explosion du fulminate de mercure au moyen d'une détonation transmise s'est faite, dans bien des cas, d'une manière tout à fait distincte de la violente détonation développée dans d'autres cas. Le fulminate d'argent qui, dans les circonstances ordinaires, détone toujours violemment, alors même qu'une seule particule de la masse est soumise à une influence perturbatrice suffisante, a fait explosion par l'action transmise d'une détonation de fulminate de mercure, sans produire les résultats destructifs habituels. Dans ces cas, la violence du choc était simplement voisine de celle qui est nécessaire au développement de la détonation, et il paraît fort probable que quelques faibles parties de la masse seulement se trouvaient dans la position favorable à l'action de la force explosive transmise par le tube; le reste de la masse était alors dispersé par les gaz résultant de la portion qui avait détoné; quelquefois les particules étaient enflammées, d'autres fois elles échappaient même à l'ignition. Ce dernier cas semble toujours être celui du coton-poudre, lorsque l'explosion en est causée par un coup de marteau ou par la chute d'un poids. La concentration de la force appliquée sur quelque point de la masse paraît inévitable, même dans les expériences le plus soigneusement préparées; d'où il résulte qu'il n'y a qu'une faible portion de la masse qui détone réellement, le reste étant dispersé à l'instant par les gaz qui se développent, tout à coup, au moment où le poids atteint le support et vient reposer sur lui. Cela a été mis en évidence par une série d'expériences conduites avec le plus grand soin avec des masses cylindriques de coton-poudre comprimé, toutes de même poids et de mêmes dimensions, que l'on a placées entre des plaques de laiton polies, sur une enclume bien horizontale, et qu'on a soumises au choc d'un poids de $22^{k}.70$ maintenu horizontalement par des guides pendant qu'il tombait d'une hauteur déterminée. En faisant tomber le poids d'une hauteur de $0^{m},914$, les petits disques de coton-poudre ont été comprimés et réduits au tiers de leur longueur antérieure, mais il n'y a pas eu explosion : une chute de $1^{m},828$ n'a produit qu'une légère détonation, la plus grande partie du coton-poudre étant dispersée; en élevant beaucoup plus la hauteur de la chute, une partie un peu plus considérable de la substance a détoné; mais, même en laissant tomber le poids de la plus grande hauteur disponible, $11^{m},883$, il n'a détoné qu'une faible partie de coton-poudre, le reste étant violemment dispersé dans un état de grande division.

Une série d'expériences a été faite avec des disques, ou des tablettes de coton-poudre comprimé, librement suspendus en l'air ou placés contre des supports verticaux en fer ou en bois. Ces disques, à surface plane, et sur lesquels on tirait avec une carabine à des distances

de 36^{m},57 à 91^{m},43, ont fourni des exemples frappants de la manière dont les variations du choc reçu par la masse affectent les résultats obtenus; car, selon les circonstances, tantôt cette masse était perforée sans ignition, tantôt elle était enflammée, et tantôt elle faisait explosion en partie ou en totalité.

Les explosions produites dans ces expériences, ainsi que quelques-uns des résultats obtenus avec des tubes, sont tout à fait distincts de la détonation; l'effet sonore en est décidément différent, et il ne se produit pas des effets destructifs égaux à ceux fournis par de bien moindres quantités de coton-poudre. Une constatation importante de la différence qui existe entre l'explosion et la détonation a été obtenue dans le cours des expériences subséquentes, qui ont été faites en vue de déterminer la vitesse avec laquelle se transmet la détonation à travers les tubes.

TROISIÈME MÉMOIRE.

L'influence que les solides et les liquides, lorsqu'on les mêle avec des substances explosibles, exercent sur la susceptibilité de détoner de celles-ci, a été l'objet d'une expérimentation systématique, et quelques-uns des résultats obtenus ont acquis déjà une grande importance. Le mélange d'un composé explosible et de substances inertes produit des effets bien différents, selon que le corps explosible est liquide ou solide. Ainsi, on peut mêler des solides inertes en proportions considérables à la nitroglycérine liquide, comme dans le cas de la dynamite ou d'autres préparations semblables, sans que ce corps devienne moins sensible à la détonation, parce que ce mélange n'interrompt pas la continuité de la substance explosible. L'agent détonant initial, entouré d'un tel mélange, est par conséquent, dans tous les points, en contact avec quelque portion de la nitroglycérine, et celle-ci est partout en connexion continue avec elle-même; c'est pourquoi la détonation se produit et se transmet à travers le mélange avec la même facilité que si le liquide n'était pas mêlé d'un solide. Mais, lorsqu'on mêle un solide inerte à un agent explosible, solide lui-même et divisé, il est évident que les particules de celui-ci doivent être complétement séparées en un nombre de points proportionnés à la quantité du corps inerte, qui entre dans le mélange, et à l'état de division des deux corps; il s'ensuit que la production de la détonation ou sa propagation sont entravées soit par la diminution des points de contact entre l'agent détonant initial et la substance dont il doit déterminer l'explosion, soit par la barrière que les particules non explosibles intermédiaires opposent à la transmission de la détonation, soit par ces deux causes réunies. Cela a été démontré par des expériences faites avec des mélanges intimes de fulminate de mercure et d'une poudre fine, telle que le blanc d'Espagne.

Les mélanges intimes d'une substance explosible sensible, divisée en parties très-fines, et d'un solide inerte, deviennent plus susceptibles de détoner quand on les comprime en masses compactes que lorsqu'ils sont à l'état de poudre non tassée. Des mélanges comprimés de coton-poudre bien divisé et de corps solides inertes en proportions considérables montrent une sensibilité à peine inférieure à celle de l'agent explosible à l'état pur. Si l'on fait le mélange avec un sel soluble, tel que le chlorure de potassium, bien incorporé à l'aide d'un dissolvant, l'eau, par exemple, que l'on comprime le mélange et qu'ensuite on le sèche, on obtient le corps dans un état de rigidité et de dureté plus grandes, et par conséquent sous une forme qui le rend plus sensible à l'effet de la détonation que ne l'est le coton-poudre pur, même quand il a été soumis à une compression bien plus considérable, parce que la cristallisation du sel, par l'évaporation du dissolvant, relie très-intimement ensemble les particules qui composent la masse. La diminution de sensibilité, due à l'incorporation du corps inerte à la substance explosible, est, par conséquent, presque contre-balancée par la plus grande rigidité de la masse.

Lorsque la substance avec laquelle on mélange le coton-poudre est un *agent oxydant*, un nitrate ou un chlorate par exemple, la prédisposition à une réaction chimique entre les deux substances augmente beaucoup la susceptibilité de détoner. Agissant conjointement avec l'effet du sel soluble pour donner de la rigidité au mélange, elle rend ce dernier aussi sensible à l'effet de la détonation de la charge minima de fulminate que le serait le coton-poudre lui-même, pur et fortement comprimé.

Ce fait a donné un surcroît d'importance aux résultats obtenus, il y a quelque temps, par l'auteur, qui a mis à profit la facilité avec laquelle le coton-poudre, bien pulvérisé par le procédé de la réduction en pulpe, se mêle intimement à la proportion nécessaire, pour l'oxydation *complète* de son charbon, d'un agent oxydant tel que le nitrate de potassium. La proportion du sel oxydant, théoriquement exigée pour atteindre l'effet maximum du coton-poudre, serait d'environ 38 pour 62 de trinitrocellulose; mais la perte de force, due au remplacement de plus du tiers d'un poids donné de coton-poudre par un poids égal du sel employé, ne serait pas tout à fait compensée par le surcroît d'effet obtenu en faveur des deux tiers restants du coton-poudre. Cependant, si l'on emploie les trois quarts de la quantité théorique du nitrate de potassium ou de sodium, les produits qui en résultent donnent des effets entièrement égaux à ceux d'un poids correspondant de coton-poudre, et, comme on a remplacé près d'un tiers de cette substance par une autre beaucoup moins coûteuse, il s'ensuit un grand avantage au point de vue de l'économie. De plus, l'accroissement de rigidité, déjà expliqué, par le mélange de coton-poudre et de nitrate rend ces masses moins susceptibles d'être endommagées, par le transport et le manque de précautions, que ne l'est le coton-poudre comprimé ordinaire.

Ces mélanges comprimés ayant été reconnus aussi sensibles à la détonation que le corps explosible comprimé et pur, il devenait intéressant de comparer la manière de se comporter des premiers à celle du dernier, lorsqu'on les expose à la détonation de la nitroglycérine. Or les résultats ont démontré que ces mélanges comprimés sont plus susceptibles de détoner que le coton-poudre non comprimé et pur. Ainsi, soumis à l'explosion de $62^{gr},4$ de nitroglycérine au contact immédiat, celui-ci ne détona qu'une fois, tandis que la même charge fit invariablement détoner le coton-poudre mêlé de nitrate. On obtint le même résultat par l'explosion d'une charge de $31^{gr}.2$ de nitroglycérine, dans trois expériences sur quatre; dans la quatrième, le corps mélangé fit *explosion*, mais sans produire l'effet destructif obtenu dans les trois autres. On obtint de semblables explosions avec des charges de $15^{gr},6$ de nitroglycérine. Avec le coton-poudre pur, on obtint toujours une simple désagrégation de la masse, ou bien la détonation, lorsqu'on employait une charge suffisante de nitroglycérine.

Pour s'assurer si la différence, dans la manière de se comporter, des préparations faites avec un nitrate ou un chlorate, était due à leur plus haut degré de dureté et de rigidité, on a opéré sur des masses comprimées et produites exactement de la même manière, mais contenant un sel inerte, tel que le chlorure de potassium, au lieu d'un *agent oxydant*. Ces préparations sont plus susceptibles d'explosion par la nitroglycérine que par le coton-poudre pur, mais elles le sont décidément moins que celles qui ont été faites avec un *nitrate*.

De toutes ces expériences, il semble donc résulter que l'explosion du coton-poudre par la détonation d'une charge de nitroglycérine est facilitée, jusqu'à un certain point, par l'accroissement de résistance qu'il oppose à la désagrégation, lorsqu'on l'incorpore à un sel; mais que la sensibilité supérieure des préparations faites avec un nitrate ou un chlorate est, selon toute probabilité, principalement due à quelque influence prédisposante exercée par ces agents oxydants.

Le coton-poudre imprégné d'un corps inerte, lequel est *liquide*, ou qui, étant solide à la température ordinaire, a été incorporé à l'état liquide avec sa masse, perd beaucoup plus de sa sensibilité à la détonation que lorsqu'il est mélangé avec un poids correspondant d'un solide incorporé *comme tel*. La cause de ce résultat est évidemment réciproque de celle qui empêche la diminution de sensibilité de la nitroglycérine, lorsqu'on la mélange avec une proportion considérable d'un corps inerte solide. C'est le liquide inerte qui enveloppe chacune des particules du corps explosible solide, qui l'isole de ses voisines, et oppose, par suite, de la résistance à la transmission de la détonation, tandis que, dans le cas de la nitroglycérine, c'est l'agent explosible liquide qui enveloppe le solide inerte et qui, par conséquent, reste continu dans toute la masse.

L'absorption de 3 pour 100 d'eau par le coton-poudre, en sus des 2 pour 100 d'eau qu'il contient à l'état normal, rend douteuse la détonation de cette substance, au moyen de l'agent détonant ordinaire. Ainsi, il a été impossible, au moyen de 1 gramme de fulminate de mercure renfermé dans une enveloppe métallique, de déterminer l'explosion des disques

secs de coton-poudre qu'on avait imprégnés d'huile ou de suif. Toutefois, on n'a pu faire détoner le coton-poudre humide, en augmentant considérablement la charge du fulminate initial, et M. E.-O. Brown, préparateur de M. Abel, a eu l'idée d'appliquer le coton-poudre sec, lui-même, au développement de la force explosible de cette substance comprimée et à l'état humide.

Une série d'expériences très-précises montre que, lors même que le coton-poudre comprimé contient jusqu'à 17 pour 100 d'eau, on peut, bien que ce ne soit pas avec une certitude absolue, en déterminer la détonation par l'explosion de 6^{gr}.6 de coton-poudre compacte et séché à l'air, l'explosion initiale étant provoquée par la quantité ordinaire de fulminate mis en contact immédiat avec le coton-poudre sec. En élevant la proportion d'eau jusqu'à 20 pour 100, la détonation ne s'est pas toujours accomplie avec certitude par l'emploi de 31^{gr}.2 de coton-poudre séché à l'air, comme agent détonant initial, et, lorsque les disques contiennent le maximum d'eau qu'ils sont capables d'absorber, c'est-à-dire de 30 à 35 pour 100, on ne peut compter d'une manière absolue sur la détonation, si l'on emploie moins de 112 grammes de coton-poudre, séché à l'air et appliqué en *contact immédiat*.

Il a été établi, par une série d'expériences comparatives, que le coton-poudre comprimé, humide ou mouillé, est décidément plus susceptible de détoner par l'explosion du coton-poudre sec et libre, produite au moyen du fulminate seul, en vase clos. Ainsi, lorsque le coton-poudre contenait 17 pour 100 d'eau, sa détonation par l'explosion directe du fulminate n'était pas certaine, à moins d'une charge de 13 grammes de cette substance, tandis qu'elle était absolument certaine par l'emploi d'environ 10 grammes de coton-poudre.

La transmission par un tube de la détonation du coton-poudre sec à un disque de ce même corps mouillé semble se produire avec la même facilité que si la masse qu'on veut faire détoner était sèche : il en est de même à l'égard de la propagation de la détonation d'une masse de coton-poudre humide à d'autres masses de la même substance, librement exposées à l'air, mais qui se touchent, pourvu que celle qui détone la première ne contienne pas moins d'eau que les autres masses auxquelles elle doit transmettre la détonation ; mais il n'en est pas ainsi lorsque même de petits intervalles séparent les masses, et, à cet égard, le coton-poudre humide se comporte bien différemment de celui qui a été séché à l'air.

Les préparations faites avec le coton-poudre et un nitrate ou un chlorate sont aussi susceptibles de détoner à l'état humide que le coton-poudre comprimé ordinaire et dans les mêmes conditions. Quant aux effets mécaniques obtenus par la détonation de ces substances humides ou mouillées, de nombreuses expériences comparatives sur une petite ou sur une grande échelle ont démontré qu'ils ne sont point amoindris lorsqu'on les emploie à l'état mouillé. Il paraît donc que la perte d'expansion des gaz engendrés, résultant de la dépense de chaleur absorbée par la vaporisation de l'eau, serait compensée par le volume additionnel de vapeur d'eau qui en résulte. Cependant, une plus grande vivacité d'action, lorsqu'on fait détoner le coton-poudre ou des préparations de cette substance à l'état mouillé, a décidément démontré ceci, qui s'accorde parfaitement avec les observations faites au début de ces recherches, que moins une masse de matière explosible donnée est susceptible de compression lorsqu'on la soumet à l'action d'une détonation initiale suffisante, plus la détonation se transmet facilement, et plus est soudaine la transformation du solide en gaz et en vapeur. Lorsque l'eau remplace l'air dans les masses comprimées, la transmission de la détonation est évidemment favorisée par le surcroît de résistance au mouvement qu'opposent les particules à l'instant où elles sont exposées à la force de détonation.

En congelant le coton-poudre comprimé et *mouillé*, on le rend aussi suceptible de détoner que les mélanges de coton-poudre avec des sels solubles cristallisés, auxquels il devient tout à fait semblable par la solidification de l'eau.

Le fulminate de mercure et des mélanges de cette substance avec du chlorate de potassium détonent facilement par l'explosion de petites charges de fulminate en vase clos, lorsqu'on mêle à ces substances la quantité d'eau nécessaire pour les convertir en masses pâteuses; ainsi, 194 grammes de fulminate sec ont infailliblement déterminé l'explosion de la substance pâteuse à une distance de 38 millimètres. Le coton-poudre bien pulvérisé et converti en pâte avec de l'eau ne s'est pas montré susceptible de détoner, même dans des circonstances bien

plus favorables que celles dont on vient de parler; car le mélange était placé dans des cylindres de feuilles de zinc ou d'étain ouverts à l'une des extrémités, et au milieu desquels on provoquait l'explosion d'un disque de coton-poudre sec au moyen de l'agent détonant ordinaire.

Mais si l'on charge des vases de fer forgé avec du coton-poudre comprimé et mouillé, de telle sorte que la charge initiale de coton-poudre en soit immédiatement enveloppée, et que l'on remplisse d'eau les petits espaces qui séparent les masses, la charge étant alors submergée, l'explosion se produit avec certitude et donne des résultats plus grands que ceux qui seraient produits par cette substance à l'état sec, dans les mêmes conditions. Pourvu que la dispersion de la force, par la transmission dans l'eau, soit retardée à l'instant de la première détonation, ou par la matière dont est formée l'enveloppe, ou par la pression d'une colonne d'eau considérable, la détonation du coton-poudre comprimé et mouillé, immergé dans l'eau, les masses étant séparées de la charge initiale et des masses contiguës par des couches minces de ce liquide mêlé de coton-poudre, s'accomplit toujours avec certitude. On a obtenu des résultats tout à fait égaux à ceux produits par les charges renfermées dans de forts vases de fer forgé, en n'employant que des enveloppes de feuilles d'étain ou des sacs, ou même de simples filets de pêche qui servent uniquement à retenir compactes les masses qui composent la charge. Toutefois, si l'on néglige cette dernière condition ou que la profondeur de l'immersion de la charge soit insuffisante, la détonation ne se produit pas, même lorsqu'on emploie, pour la réaliser, une charge détonante relativement puissante.

La manière soudaine et complète avec laquelle la détonation se transmet à travers de petits espaces d'eau, dans les expériences faites avec des enveloppes de fer forgé, a amené l'auteur à essayer d'appliquer l'eau comme véhicule pour de petites charges détonantes, destinées à briser ou à faire éclater des obus de fer forgé en fragments nombreux et relativement uniformes. On fait ainsi remplir à l'obus, ou projectile creux de la construction la plus simple, les fonctions des obus Shrapnel, ou à segments, dont la construction est relativement plus compliquée. Les résultats obtenus ont fourni de remarquables exemples de la transmission de la force par l'eau, et peuvent devenir d'une importance pratique considérable. Les effets destructifs produits par de petites charges détonantes, lorsqu'on en détermine l'explosion dans des obus remplis d'eau, et parfaitement clos, sont proportionnés non-seulement à la quantité de matière explosible employée, mais aussi à la soudaineté du choc communiqué à l'eau par l'explosion. Ainsi, la détonation, dans un obus rempli d'eau, de 7 grammes de coton-poudre comprimé, fait éclater l'obus en un nombre de fragments près de huit fois plus grand que celui des fragments obtenus par l'explosion, dans un obus pareil, de toute la charge de poudre ordinaire qu'il était capable de contenir, c'est-à-dire $368^{gr},5$. Lorsque, dans un de ces obus, au lieu de la petite charge de coton-poudre comprimé, on faisait détoner de la même manière une charge quatre fois plus forte ($28^{gr},3$) de *poudre picrique* mélangée de salpêtre et de picrate d'ammoniaque, qui est aussi un agent explosible très-violent, mais d'une action moins soudaine, l'obus éclatait en un nombre de fragments à peu près égal à celui produit par les $368^{gr}.5$ de poudre ordinaire au lieu de huit fois ce nombre, comme dans le cas de 7 grammes de coton-poudre. Les expériences avec des obus ont donné lieu à plusieurs autres observations d'un grand intérêt; elles ont conduit, en outre, à quelques autres expériences analogues qui ont donné d'importants résultats.

En développant la détonation dans un vase parfaitement clos, et qu'on a complétement rempli d'eau, après y avoir introduit la matière explosible, on peut regarder la résistance offerte par l'eau, à l'instant de l'explosion, comme semblable à celle que présentait une masse tout à fait solide. De même, si, au lieu d'eau seulement, on remplissait complétement le vase à fortes parois, d'un mélange d'eau et d'une substance solide, par exemple, d'une poudre bien fine ou d'un corps fibreux divisé en parties bien fines, un tel mélange, à l'instant de la détonation, devrait se comporter comme un solide très-compacte, dans la résistance qu'il opposerait, à l'instant de l'explosion, à la charge détonante qu'il renferme. S'il en est ainsi, un mélange d'eau et de fibres de coton-poudre divisé en parties aussi fines que possible, renfermé dans un obus, devra détoner facilement, parce qu'à l'instant de l'explosion de la chaage initiale, les particules du coton-poudre offriront une grande résistance au mouvement méca-

nique. L'expérience a complétement vérifié l'exactitude de ce raisonnement, et elle a démontré que, tandis que, dans toute autre condition, il est indispensable d'employer le coton-poudre dans un état fortement comprimé pour en assurer la détonation, on peut, en le renfermant dans des vases à fortes parois, tels que les obus, l'employer d'une manière tout à fait aussi efficace à l'état de division en parties bien fines, pourvu que les espaces entre les particules soient complétement remplis d'eau, la petite charge qui détone étant immergée dans le mélange aqueux.

QUATRIÈME MÉMOIRE.

Les résultats obtenus dans les diverses expériences relatives à la transmission de la détonation ont amené l'auteur à essayer de déterminer la vitesse avec laquelle se transmet la détonation dans des conditions diverses. Il s'est servi, pour cela, du chronoscope électrique, inventé par le capitaine A. Nobel, cet appareil ayant déjà fourni des résultats satisfaisants dans la détermination de la vitesse des projectiles dans l'intérieur d'un canon, entre les mains de la Commission que le gouvernement anglais avait chargée des études sur les substances explosibles.

Dans cette série d'expériences, on a opéré avec du coton-poudre comprimé sec ou mouillé, avec du coton-poudre mêlé de nitrate de potassium, avec de la nitroglycérine ou de la dynamite, enfin avec de petites charges de coton-poudre insérées dans des tubes et séparées par des espaces intermédiaires considérables. Les disques de coton-poudre sec, de coton-poudre mouillé et ceux de coton-poudre mélangé de nitrate, employés dans ces expériences, avaient, en général, 76 millimètres de diamètre, et ils étaient disposés soit en rangées continues ou traînées, l'un touchant l'autre, soit en rangées espacées par des intervalles définis et uniformes. On a aussi employé une rangée continue de disques, ayant 31 millimètres de diamètre et reposant sur le côté, de sorte qu'ils représentaient une masse cylindrique continue. Au commencement de la traînée, un mince fil métallique isolé, faisant partie du circuit électrique primaire, et dont la soudaine rupture donne sur le chronoscope l'indication électrique de la vitesse de transmission, était fortement tendu sur le premier disque et rigidement fixé au contact immédiat de la substance dont on voulait provoquer l'explosion. D'autres fils métalliques semblables étaient fixés de la même manière, à des distances uniformes de $0^m,304$, $0^m,605$, $1^m,219$ et $1^m,828$ les uns des autres. Pour déterminer la vitesse de transmission de la détonation dans des tubes, on employa des tuyaux à gaz en fer forgé, de 31 millimètres de diamètre; on y pratiqua, aux intervalles voulus, de petites perforations par lesquelles on fit passer les fils métalliques isolés. Les disques de coton-poudre auxquels la détonation devait être transmise, furent insérés dans les tubes, de manière à les mettre en contact immédiat avec ces fils bien tendus. Les traînées de dynamite furent arrangées de la même manière que celles du coton-poudre, et l'on employa celui-ci en charges comprimées de 75 millimètres de longueur, et de 25 millimètres de diamètre, placées au bout ou bien à des distances définies les unes des autres. La nitroglycérine fut placée dans une auge en forme de V, à travers les parois de laquelle on fit passer transversalement, aux intervalles voulus, les fils métalliques isolés, de sorte qu'ils étaient immergés dans le liquide explosible.

Les résultats d'expériences nombreuses avec le coton-poudre comprimé ont démontré que la vitesse de transmission de la détonation d'une masse à l'autre, lorsqu'elles sont en contact immédiat, varie entre 5320 mètres à 6080 mètres par seconde, et que cette vitesse est affectée par la densité de la matière explosible, mais qu'elle ne l'est ni par la différence de forme, ni par la disposition de chacune des masses de coton-poudre, ni par de considérables variations dans le poids de ces masses. Les expériences faites avec des disques de coton-poudre *espacés* ont démontré que la séparation des masses peut retarder la vitesse de transmission, et que la mesure de ce retard est déterminée par le rapport entre le poids de chacune des masses et l'étendue de l'espace qui les sépare. Avec du coton-poudre comprimé, contenant 15 pour 100 d'humidité, on a obtenu des résultats qui indiquaient une vitesse de transmission de la détonation, légèrement supérieure à celle qui est donnée par cette substance de même densité prise à l'état sec. Mais lorsqu'on emploie du coton-poudre saturé d'eau, la vitesse de transmis-

sion de la détonation augmente d'une manière très-sensible; elle était d'environ 6097 mètres par seconde avec du coton-poudre, lequel, dans l'état sec, donna une vitesse de transmission d'environ 5320 mètres. Avec du coton-poudre *nitraté*, mélange comprimé de cette substance et de salpêtre, la vitesse de transmission, comme on devait s'y attendre, est décidément inférieure à celle qu'on obtient avec la substance pure à l'état sec; elle varie entre 4712 mètres et 4864 mètres par seconde.

Les résultats obtenus avec la dynamite et la nitroglycérine, comparés à ceux que donne le coton-poudre, présentent des différences fort intéressantes, que l'on doit attribuer à la nature liquide de la substance explosible. La dynamite employée était sous forme de rouleaux ou cylindres comprimés, semblables en fermeté et en solidité à de l'argile ferme, mais peu plastique. On forma des rangées ou traînées de ces charges juxtaposées, bout à bout, et pressées ensemble, de manière à ne former que des masses continues de $8^m,533$ et de $12^m,80$ de longueur. On les fit détoner au moyen d'une amorce fulminante du même genre que celle qu'on avait employée pour le coton-poudre, insérée dans un petit cylindre de coton-poudre ou dans une cartouche de dynamite, et que l'on plaça à l'une des extrémités de la traînée. La vitesse de transmission de la détonation varia entre 5928 mètres et 6566 mètres par seconde; elle était par conséquent, décidément supérieure à celle obtenue avec du coton-poudre sec comprimé, et bien certainement égale à celle obtenue avec du coton-poudre saturé d'eau.

Cependant la séparation des cartouches ou cylindres, par des intervalles de 13 millimètres, eut pour effet un retard bien plus considérable que celui qui était résulté d'une séparation identique pour des masses de coton-poudre comprimé. La vitesse moyenne de transmission le long des masses de dynamite espacées, dans une expérience remarquable par la grande uniformité de la vitesse dans les différentes parties de la traînée, ne fut que de 1896 mètres par seconde. Avec des masses de coton-poudre du même poids et de la même longueur que les cartouches de dynamite, et séparées par des intervalles de 13 millimètres, la vitesse moyenne de transmission, dans deux expériences, fut de près de 5180 mètres par seconde. En employant la nitroglycérine à l'état pur, c'est-à-dire liquide, la détonation étant déterminée à une extrémité des traînées, au moyen d'une cartouche de dynamite, la vitesse de transmission obtenue ne fut que de 1672 mètres par seconde. Ces résultats furent les mêmes dans deux expériences, bien que, dans l'une d'elles, la quantité de nitroglycérine sur une longueur donnée de la traînée fût double de celle employée dans l'autre (1).

Il se pourrait que, si l'on augmentait considérablement la quantité de nitroglycérine employée, la vitesse de transmission de la détonation augmentât aussi; mais il n'y a pas de doute que la mobilité et l'élasticité du liquide, et, par suite, la facilité avec laquelle il cède à une force mécanique, lorsqu'il n'est pas renfermé, n'agissent de manière à contrarier la transmission de la détonation dans une masse de nitroglycérine, *librement exposée* à l'action du détonateur.

M. Abel espère avoir les moyens et l'occasion d'étendre ces intéressantes expériences et de rechercher quel serait l'effet produit sur la vitesse de transmission de la détonation le long de masses continues de nitroglycérine, aussi bien que de coton-poudre, ces agents explosibles étant renfermés dans des vases clos, tels que des tubes à parois épaisses.

Les détails numériques fournis par ces expériences prouvent suffisamment la confiance que méritent les résultats obtenus dans les déterminations de vitesse; elles démontrent l'uniformité de vitesse dans la transmission de la détonation le long de traînées d'une longueur considérable, composées de masses distinctes de la substance explosible, même lorsque des intervalles séparent ces masses les unes des autres. Avec des traînées de $12^m,18$ à $15^m,23$ de longueur, la détonation voyageait, pour les deux derniers mètres, avec la même vitesse que dans la première partie de la traînée.

Les chiffres suivants représentent les vitesses de transmission de la détonation le long d'une traînée, composée de disques de coton-poudre comprimé, contenant 30 pour 100 d'eau; ces

(1) La quantité de nitroglycérine employée sur une longueur donnée de la traînée correspondait à celle qu'on avait employée dans certaines expériences faites avec le coton-poudre et qui avaient donné pour résultat une vitesse de transmission de la détonation variant entre 5487 mètres et 6400 mètres par seconde.

vitesses, étant mesurées à des intervalles successifs de $1^m,85$, étaient : $5928^m,3$; $5925^m,3$; $5901^m,8$; $6084^m,3$.

Il n'en était pas ainsi de la transmission de la détonation dans des tubes à des masses de coton-poudre séparées par de grands intervalles. Le temps écoulé entre la détonation de la charge initiale à l'une des extrémités du tube et celle de la première charge placée à 1 mètre de distance était quelque peu variable et correspondait à une vitesse de 3000 mètres à 3900 mètres par seconde; la vitesse de transmission subséquente d'une charge à l'autre était passablement uniforme, mais considérablement inférieure, la moyenne n'étant que de 1800 mètres par seconde.

Dans une expérience faite avec des charges réduites, la détonation se transmit, comme à l'ordinaire, aux trois premières masses séparées; mais la quatrième masse et les suivantes firent simplement explosion sans détoner. Les portions du tube où elles étaient placées ne furent point endommagées, mais les fils métalliques furent brisés à l'endroit occupé par chacune des charges, indiquant une vitesse de transmission de l'*explosion* d'une masse à l'autre de 450 mètres à 640 mètres par seconde.

Ces expériences, effectuées avec des tubes, ont montré que, lorsqu'il existe entre la quantité de substance explosible, le diamètre du tube et l'intervalle qui sépare les charges un rapport suffisant pour assurer la transmission de la détonation, la vitesse de cette transmission est d'environ le tiers de celle que l'on obtient en opérant sur une masse continue ou sur une traînée de masses de la même substance.

ASSOCIATION FRANÇAISE POUR L'AVANCEMENT DES SCIENCES.

76, rue de Rennes.

Le *Moniteur scientifique* fut le premier journal scientifique qui publia les statuts de cette Association, fondée par M. Delaunay. C'est de ce regretté savant que nous reçûmes l'invitation de faire connaître le but qu'il se proposait (voir *Moniteur scientifique*, janvier 1872, p. 92).

On sait qu'un plein succès a couronné cette patriotique Association et que les deux réunions qui ont déjà eu lieu, la première à Bordeaux et la seconde à Lyon, l'année dernière, ont réuni un nombre considérable d'adhérents. Nous n'avons pas eu à nous en occuper davantage, car toute la presse s'est mêlée à son installation et a reproduit un aperçu de ses travaux. Celle de Lyon a eu surtout un grand retentissement, et, sans aucun doute, la troisième réunion, qui se tiendra à Lille, du 20 au 27 août prochain, aura une importance plus grande encore. Espérons qu'il ne sera pas de ces réunions comme des conférences publiques que M. Duruy avait organisées et qui s'étaient ouvertes dans toute la France, où les professeurs des diverses Facultés et des lycées étaient conviés à donner l'exemple.

La guerre de 1870 a été un excellent prétexte à nos gouvernants pour enterrer cette propagande scientifique. Que, du moins, l'Association scientifique, organisée sous la République et qui ne se réunit qu'une fois par an, ne périsse pas, cette fois, par suite de cette inconstance si ordinaire aux Français. Rappelons que la première session, celle de Bordeaux, a été ouverte par le Président au nom *de la* SCIENCE *et de la* PATRIE.

Le Congrès de Bordeaux, dont la première réunion a eu lieu le 12 septembre 1872, a fait paraître un magnifique volume, orné de planches, qui renferme la liste très-complète de ses travaux. Beaucoup de mémoires ont dû être abrégés, mais dans un volume compacte, de plus de 1300 pages, il en reste naturellement d'assez complets pour juger de leur importance. Toutes les branches des connaissances humaines étaient représentées au Congrès. Nous ne pouvons donc que citer ceux de la section de chimie, où Berthelot, Jungfleisch, Schutzenberger, Henninger, Filhol, Odling, au nom de M. Brodie, A. Baudrimont, Has Gladstone, W. Marcet, Friedel et Silva, Liès-Bodart, Armand Gautier, Édouard Grimaux, A. Wurtz, L. Pasteur, le docteur Macé, Lecoq de Boisbaudran, Magin-Bonet, Riban et Prat, sont venus tour à tour exposer leurs recherches accomplies ou en voie d'exécution.

Le volume que nous avons sous les yeux les reproduit avec fidelité; mais comme tous ces travaux ont déjà passé sous les yeux de nos lecteurs, nous nous contentons de citer les noms des auteurs. Nous ferons cependant une exception pour le travail de M. Prat, qui a une importance particulière et qui est peu connu, bien qu'il ait fait un certain bruit. Nous n'avions pu nous procurer ce travail et nous le retrouvons *in extenso* dans le volume que nous venons de parcourir; nous allons le reproduire, afin que les gens compétents puissent juger s'il a toute la valeur que lui attribue son auteur.

M. Prat est un chimiste distingué, nous assure-t-on, mais voilà longtemps qu'il a annoncé avoir découvert le fluor; il l'a écrit il y a plusieurs années dans les *Comptes-rendus* et a également communiqué une note au Congrès à ce sujet. Et cependant il laisse sa belle découverte dans l'ombre, sans avoir l'air de s'en soucier plus que cela et comme une chose indigne de l'occuper plus longtemps.

Mais revenons à son travail sur un nouveau fulminant à base de picrate de plomb, dont nous n'avons jamais dit un mot à nos lecteurs et qui devient, par ce fait, pour le *Moniteur scientifique* un travail complétement neuf.

Aperçu du travail chimique fait dans mon laboratoire pour l'organisation de l'atelier de fulminate de la capsulerie de Bordeaux.

Par M. Prat, chimiste.

(Lu à la séance du 11 septembre 1872 du Congrès de Bordeaux.)

Le 21 septembre 1870, je fus appelé par M. Linder, agissant comme délégué du Comité de défense de la Gironde, à étudier diverses questions sur les fulminates et fulminants, en général, en vue de la création d'une capsulerie à Bordeaux.

De tous les fulminates jusqu'alors proposés, aucun ne présentait autant de certitude dans l'effet que le fulminate de mercure.

Mais diverses considérations s'opposaient à l'adoption de ce fulminate. D'abord, il eût été très-difficile, à cette époque, de se procurer du mercure en quantité suffisante pour pouvoir opérer largement; d'autre part, les appareils nécessaires à la préparation du fulminate manquaient et ne pouvaient, à Bordeaux surtout, être improvisés; on ne pouvait non plus songer à se procurer les modèles de l'outillage de précision indispensable soit à la distribution, soit à la compression du fulminate dans les alvéoles; enfin, la manipulation de ce corps explosif et brisant, toujours très-délicate et qu'aurait rendue beaucoup plus dangereuse l'insuffisance du matériel, eût nécessité l'installation de la fabrique à la campagne. Poursuivre la création d'une capsulerie dans de telles conditions eût été folie.

Les impérieux besoins de la guerre réclamant tout concours, je crus de mon devoir, du moment où la situation me fut connue, de consacrer exclusivement tous mes soins à rechercher le moyen de remplacer le fulminate mercuriel. Ce moyen, je l'ai heureusement trouvé, et je puis dire que le nouveau corps fulminant, actuellement employé à la capsulerie de Bordeaux, offre de très-sérieux avantages sur tous les autres connus.

Au cours de mes recherches expérimentales sur le plomb et ses composés, il y a cinq ans environ, j'observai qu'un des picrates de ce métal jouissait de la propriété de détoner seul sous le choc. Je ne pouvais trouver une meilleure occasion d'utiliser cette précieuse propriété qu'en fondant sur elle l'idée de constituer un fulminant au profit de la défense nationale.

Partant de ce fait principal que les picrates neutre et bibasique de plomb détonent seuls sous le choc, et considérant la constitution chimique de l'acide picrique, je pensai qu'en brûlant le carbone de ce dernier, je devais donner au picrate de plomb une plus grande puissance explosible.

L'expérience justifia si pleinement ces vues que, dès le lendemain, il me fut permis de répondre à l'appel du Comité de défense en lui annonçant la découverte de mon fulminant. Bientôt, poursuivant mes recherches, je me trouvai en possession d'une dizaine d'autres compositions également fulminantes.

Restait la question de rendre facilement pratique la préparation en grand du picrate de plomb, le plus efficace. Cela fut organisé et réglé en quatre jours d'une manière extrêmement simple.

Voici les conditions opératoires que je traçai aux huit pharmaciens, manipulateurs de la capsulerie :

Dans une grande marmite, en fonte émaillée, renfermant de l'acide picrique, verser de l'eau chaude, de 60 à 70 degrés, en agitant. Lorsque la température est descendue vers 30 degrés, filtrer la liqueur sur une toile de chanvre, et, avant refroidissement, la traiter par l'ammoniaque, en agitant ; la quantité d'ammoniaque est exactement indiquée par le papier de curcuma, lequel, lorsqu'il commence à virer au jaune orange, annonce qu'il s'est formé du bipicrate d'ammoniaque.

La dissolution du sel ainsi obtenu est précipitée par de l'acétate de plomb bibasique en dissolution à 20° Baumé, jusqu'à refus. Il se comprend que, si l'on voulait obtenir du picrate basique de plomb, on n'aurait qu'à traiter de la même façon, par de l'acétate tribasique de plomb, le bipicrate d'ammoniaque. L'équation suivante fera mieux saisir la double décomposition qui s'opère dans ce cas :

$$2\left[C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{3}O\right],AzH^{3}HO + C^{4}H^{3}O^{4}2(PbO) = 2\left[C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{3}O,PbO\right] + C^{4}H^{4}O^{4}AzH^{3}HO.$$

Le précipité jaune de picrate de plomb est jeté sur des toiles pour y être égoutté le plus possible. On le soumet ensuite à la presse, dans le linge même, pour lui faire abandonner la majeure partie des 75 pour 100 d'eau d'interposition qu'il retient. Retiré de la presse sous forme de tourteau, il est directement propre à la fabrication de la pâte fulminante.

Ce serait ici le lieu de décrire les propriétés générales des deux picrates de plomb en question ; mais comme il en existe cinq autres et que je me propose d'en poursuivre l'étude au point de vue strictement chimique, je dois remettre toute description à plus tard. J'attendrai qu'il m'ait été permis d'y apporter tous les soins que réclament les analyses exactes de ces sels. Dès à présent, cependant, je signalerai deux caractères remarquables du picrate de plomb employé à la capsulerie de Bordeaux, caractères qui s'écartent entièrement des propriétés constantes des sels de plomb :

1° Il a la légèreté du carbonate de magnésie des pharmacies, et sa poudre, d'une ténuité extrême, se répand dans l'air de la même manière ; 2° Il n'entraîne aucun danger d'intoxication saturnine ; l'expérience en fait foi. Le personnel de la capsulerie tout entier, respirant tous les jours un air chargé de poussière fulminante, accuse un meilleur appétit que d'ordinaire.

Je crois inutile d'entrer dans de longs détails sur l'art de bien préparer la pâte fulminante. Qu'il me suffise d'indiquer que l'on fait un mélange très-intime de picrate de plomb et de chlorate de potasse finement pulvérisé, en proportions chimiquement équivalentes, de telle sorte que le carbone de l'acide picrique soit exactement brûlé par l'oxygène. Le mélange pâteux est lié par de la gomme adragante, substance qui, comme on le sait, n'est pas hygrométrique.

Les équations suivantes expriment la décomposition de ma poudre et mesurent théoriquement sa puissance balistique, comparativement au fulminate de mercure et à la poudre de guerre :

1° *Fulminant au picrate de plomb :*

$$C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{3}O,PbO + 2(ClO^{6}K) = \left.\begin{matrix}12(CO)\\+\ O^{12}\end{matrix}\right\} = \underbrace{12(CO^{2})}_{24\text{ volumes.}} + \underbrace{Az^{3}}_{6\text{ vol.}} + \overbrace{\underbrace{H^{2}O^{2}}_{6\text{ vol.}}}^{\text{Dissociés.}} + \underbrace{Pb}_{\text{Vapeur.}} + \underbrace{2(ClK)}_{\text{Vap.}}$$

2° *Fulminate de mercure ou poudre d'Howard :*

$$Cy^{2}O^{2}2(HgO = \underbrace{4(CO)}_{6\text{ volumes.}} + \underbrace{Az^{2}}_{4\text{ volumes.}} + \underbrace{Hg^{2}}_{\text{Vapeur.}};$$

3° *Poudre de guerre :*

$$AzO^6K + C^3 + S = \underbrace{3(CO^2)}_{6\text{ volumes.}} + \underbrace{Az}_{2\text{ volumes.}} + KS.$$

Ainsi, 1 équivalent de poudre de guerre produit, en brûlant, 8 volumes de gaz, qui représentent la force de son ressort balistique. 1 de fulminate de mercure produit, en se décomposant, 10 volumes. 1 équivalent de ma poudre produit 36 volumes (1).

La poudre de guerre, prise à poids égal à 1 équivalent de ma poudre, produit 33 volumes, tandis que le fulminate de mercure n'en produit que 23.

Suivant une théorie beaucoup plus rationnelle de la décomposition de la poudre de guerre, dans laquelle figurent deux produits de formation inévitable, à savoir le sulfate et le carbonate de potasse, ma poudre doit produire, à poids égal, environ 16 volumes de gaz de plus que la poudre de guerre.

Les gaz produits par la poudre de guerre et par la mienne sont les mêmes, mais non dans le même rapport.

Les propriétés brisantes du fulminate de mercure dépendent de ce que les gaz produits sont permanents. Il serait facile de rendre ma poudre très-brisante, en diminuant la quantité d'oxygène en présence pour ne former que de l'oxyde de carbone. L'artillerie pourra tirer parti de ce fait important.

Le fulminate au picrate de plomb employé dans les capsules Chassepot et Remington peut être considéré comme tenant le juste milieu entre la poudre de guerre et le fulminate de mercure. En effet, comme la poudre, il fuse et produit flamme longue, et, comme le fulminate, il peut détoner, mais avec moins d'instantanéité, ce qui dépend, je le répète, de l'intensité de la combustion, c'est-à-dire de la quantité de comburant par rapport à celle du combustible.

A l'état de poudre, le nouveau fulminant détone sûrement par la percussion. Très-fortement comprimé dans les alvéoles de guerre, il est sensible à l'aiguille du Chassepot : c'est par un effet d'impénétrabilité, qui correspond à une véritable percussion, que l'éclat se produit.

Les moyens de compression suffisante n'ayant pu être organisés en temps utile à Bordeaux, pour remédier à ce défaut de compression, j'ai rendu le fulminant sûrement sensible en incorporant, dans la pâte humide qui le constitue, un demi-centième de phosphore amorphe pur.

Je dis phosphore amorphe *pur*, et j'insiste sur ce point, car s'il arrivait que ce corps fût souillé par l'acide phosphatique, comme je l'ai constaté à mes dépens, de graves accidents se produiraient infailliblement.

On reconnaît la présence de l'acide phosphatique au moyen de l'oxalate d'argent qui le caractérise très-bien ; je tiens ce procédé de mon regretté maître M. Barbet. Au contact du fulminant au picrate, même humide, l'acide phosphatique contenu dans le phosphore détermine une explosion violente. Il agit alors sur le chlorate à la manière de l'acide phosphorique, en isolant l'acide chlorique, lequel se dédouble en oxygène et acide hypochlorique ; ce dernier, rencontrant le picrate, le fait explosionner aussitôt.

C'est ainsi que j'ai pu définir la cause du terrible accident dont j'ai failli être victime, dans mon laboratoire, le 20 octobre dernier.

Vous me permettrez, Messieurs, de vous donner quelques détails sur cet accident, à raison des faits intéressants qu'il révèle.

Le phosphore amorphe que j'avais employé dans mes premières expériences, je l'avais retiré de certaines pastilles vendues dans le commerce pour les frottoirs d'allumettes ; j'avais dû, par conséquent, le purifier.

Ces premières expériences faites, mon associé fut délégué par le Comité de défense pour aller à Lyon acheter l'acide picrique, ainsi que le phosphore amorphe qui nous a servi depuis et qui fut vendu par M. Coignet, fabricant.

Mes occupations m'ayant empêché de contrôler la pureté de ce dernier produit, ce que, en

(1) J'ai imaginé un appareil qui permettra de mesurer la puissance balistique respective de toutes sorte de poudres.

aucun cas, dans une autre circonstance, je n'aurais manqué de faire, le jour de commencer la fabrication de la pâte étant arrivé, je fus entraîné à employer ce phosphore de confiance.

Le mélange de chlorate de potasse et de picrate de plomb étant opéré et humecté, je venais d'y ajouter dans le mortier la proportion de phosphore nécessaire, lorsque, au premier mouvement de trituration, une formidable explosion se fit entendre. L'énorme quantité de gaz développée m'asphyxia subitement et fut assez puissante pour me lancer à près de 5 mètres du mortier, vers le fond du laboratoire. Le mortier, d'une épaisseur à la base de 15 centimètres, fut brisé en éclats.

Je revins à moi, après quelques secondes, dans un assez triste état. J'avais la face fortement tuméfiée, le bras droit légèrement blessé; le bruit de la détonation m'avait fait saigner l'oreille droite. Tout le côté droit de mes habits était rôti et mis en lambeaux. Pendant deux jours, les yeux ecchymosés et extrêmement irrités, je ne pus supporter la lumière.

Toutes les personnes qui se trouvaient alors dans mon usine, ainsi que celles qui ont pu constater les dégâts matériels causés par l'explosion, qui ont vu le mortier brisé, son socle fendillé, la brèche faite dans la cloison par le pilon à deux pommes que j'avais à la main, les vases et instruments de verre, et toutes les vitres du laboratoire brisées, toutes ces personnes s'accordent à dire que je n'ai échappé à la mort que par une sorte de miracle.

En effet, c'en était fait de moi, et je n'aurais pas l'honneur de vous faire cette exposition, Messieurs, si seulement le pilon, au lieu d'être dirigé contre la cloison, avait été lancé quelques centimètres plus vers moi : j'avais la tête brisée.

Détail à noter. Dans les rues avoisinant l'usine, à la distance d'une centaine de mètres, dans toutes les directions, les fenêtres furent ouvertes, et, celles qui l'étaient, fortement heurtées.

Et cependant, sur 300 grammes de pâte humide qui se trouvaient dans le mortier, une cinquantaine de grammes seulement ont fait explosion !

Tels sont, indiqués à grands traits, les causes et les effets de cette première explosion, laquelle m'a permis, soldat à ma manière, de recevoir le baptême du feu,

Vous voudrez bien, Messieurs, me pardonner cette digression qui peut n'être pas tout à fait inutile. Je souhaite que ceci mette en garde les expérimentateurs, trop portés à accepter de confiance et sans s'assurer de leur état de pureté, les produits d'un maniement dangereux qui leur sont livrés par le commerce.

L'incorporation du phosphore amorphe dans la pâte fulminante, bien que n'ayant donné lieu à aucun accident pendant trois mois (1), présentait néanmoins quelques inconvénients dans la manipulation.

J'ai, sur ce point, amélioré mon système. Depuis la fin de janvier, le phosphore rouge, très-divisé, est mis en suspension dans le vernis destiné à fixer le fulminant dans son alvéole et à préserver les capsules de l'humidité.

Ce vernis est composé comme suit :

Alcool à 95 degrés.....	10 litres.
Gomme copal tendre, d'Amérique..	750 grammes.
Gomme laque, brune.....	1000 —
Phosphore amorphe..... ..	25 —

Un litre de vernis suffit pour 50,000 capsules, et il ne contient que 2 grammes et demi de phosphore.

Le vernis est distribué dans les alvéoles à l'aide de pipettes très-simples et qui ont rendu de véritables services, car chaque femme peut ainsi vernir 50,000 capsules par jour.

(1) Il est vrai qu'un autre accident s'est produit le 6 novembre, qui a eu des conséquences déplorables; mais ce dernier accident a été causé par l'imprudence d'une ouvrière. Cette ouvrière fut tuée sur le coup, broyée. Un de mes bons amis, M. Carré, que je m'étais adjoint pour la surveillance des ateliers, fut grièvement blessé en cherchant à prévenir l'explosion. J'ai déjà remarqué que le nouveau picrate était d'une complète innocuité. Le fait s'est vérifié à l'occasion de M. Carré : il a eu les jambes et les pieds brûlés, profondément lacérés, mitraillés. Atteint de blessures nombreuses, mais superficielles à la tête, il y a huit jours encore, il retirait d'une de ces blessures, au-dessous de l'œil droit, des fragments de capsule. Malgré la présence du fulminate dans les plaies, la guérison a suivi une marche normale et tout d'abord inespérée.

La suppression du phosphore dans la pâte fulminante est un véritable progrès, en ce sens qu'elle permet de manipuler et de comprimer la pâte avec toute sécurité, d'où une plus grande rapidité dans le travail.

Le prix de 1 kilogramme de fulminant supposé sec revient à 3^{fr}.80 à la capsulerie de Bordeaux. 1 kilogramme de pâte suffit à la charge de 40,000 alvéoles. Comme ce chiffre pourrait paraître exagéré, je crois bon de faire remarquer que 2 centigrammes $^1/_2$ de mon fulminant forment la charge d'une capsule de guerre, tandis qu'il y faut environ 8 centigrammes de matière fulminante, dans laquelle entre pour moitié le fulminate de mercure.

En faisant largement la part des déchets de toute nature, on peut donc affirmer que le coût de la charge de 40,000 alvéoles pour chassepot ne dépasse pas 8 francs; soit, pour 1,000 alvéoles, 20 centimes.

Il est bien entendu que, dans l'établissement de ce prix de revient, ne figure que la valeur des matières employées et que les frais généraux de toute espèce, main-d'œuvre, etc., n'y sont pas compris.

L'organisation de l'atelier de fulminate, à cause de la nouveauté du corps employé, offrait certaines difficultés, surtout dans notre ville.

Il m'a fallu tout créer, tant au point de vue chimique qu'au point de vue industriel : appareils de charge, de compression, étuves, tout, jusqu'aux pipettes servant à la distribution du vernis dans les capsules. Mais ce sont là des faits qui sortent du cadre que je me suis imposé et sur lesquels je n'appuierai pas, la présente note n'ayant d'autre but, Messieurs, que de vous édifier sur le côté purement scientifique de mes travaux.

Je craindrais même de fatiguer votre attention en détaillant par le menu les avantages qu'à divers titres présente le nouveau composé fulminant sur tous les autres aujourd'hui connus. Ces avantages, je me contenterai de les indiquer en quelques mots : inaltérabilité complète, — efficacité constante, — sécurité plus grande, — hygiène parfaite, — grande réduction de prix de revient, — économie du personnel, — économie du matériel.

DOSAGE DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE DANS LE GUANO DE BAKER

ET AUTRES MATIÈRES ANALOGUES :

Guano de Malden, de Jarvis, d'Enderberry, de Starbuck et de Howland.

Par le docteur C. Gilbert (de Hambourg) (1).

Les méthodes dont on use ordinairement pour le dosage de l'acide phosphorique se ramènent en définitive à une précipitation déterminée par le mélange magnésien ou par la solution titrée d'urane. Ces deux procédés ne sont guère applicables qu'à l'acide phosphorique tribasique. C'est l'acide qui entre dans la composition des matières plus haut désignées; toutefois, dans ces phosphates, on voit toujours la magnésie et souvent l'eau basique remplacer une partie de la chaux.

Plus d'un de ces guanos contient des nodules consistant en phosphate de chaux dit *phosphate neutre* presque pur : $\left.\begin{matrix}2CaO\\HO\end{matrix}\right\} PO^5 + 4Aq$, auquel s'ajoute souvent le gypse (2). C'est particulièrement dans les croûtes du guano de Baker ou de Jarvis que l'hémiphosphate de

(1) Traduit pour le *Moniteur scientifique*, par M. Ch. Baye.

(2) Des nodules de guano de Bolivie, analysés par moi, répondaient à la formule $\left(\left.\begin{matrix}2CaO\\HO\end{matrix}\right\} PO^5 + Aq\right) + 2\left(CaO,SO^3 + 2Aq\right)$. Ces nodules présentaient au microscope, surtout dans la lumière polarisée, une texture nettement cristalline. Traités par l'eau bouillante, ils donnaient une liqueur filtrée acide contenant, avec un peu de chaux et d'acide sulfurique, des quantités notables d'acide phosphorique. L'eau froide n'exerçait pas d'action sensible sur cette combinaison. A la chaleur rouge, elle subissait une décomposition complète

chaux, d'après Liebig (1); accompagne régulièrement le phosphate basique ordinaire, et comme les guanos de cette origine renferment toujours un grand nombre de ces croûtes, il s'en trouve des fragments dans tous les échantillons soumis à l'analyse.

Pour opérer le dosage de l'acide phosphorique dans ces matières, on incinère généralement à une température plus ou moins élevée, puis on dissout dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide nitrique. Pendant la calcination, l'hémiphosphate se transforme en pyrophosphate qui ne passe pas complétement à l'état d'orthophosphate, lorsqu'on le dissout dans un acide et même lorsqu'on le laisse digérer longtemps à une température modérée; de là des résultats erronés, surtout lorsqu'on opère avec une solution titrée d'urane. L'erreur dépasse encore les limites autorisées lorsqu'on fait usage du liquide molybdique; mais elle est beaucoup plus faible, car l'acide pyrophosphorique, par digestion prolongée avec la solution molybdique, en présence d'un excès d'acide nitrique, se transforme partiellement en acide phosphorique tribasique. Bunsen (2) évite cette cause d'erreurs par l'emploi de la méthode exacte qu'il a décrite et qui a servi de base aux procédés de Reynoso, Girard, Reissig et Bæber. Ce chimiste soumet la matière à un traitement prolongé par l'acide [évaporation avec l'acide nitrique concentré, fumant s'il est possible (3)]. Frésénius, dans son *Guide d'analyse chimique quantitative*, indique à plusieurs reprises les précautions à prendre à cet égard, et, traitant du dosage de l'acide phosphorique dans le guano (à la page 890 de la 5e édition), il recommande expressément de traiter le guano par le carbonate de soude et le salpêtre en fusion, de manière à oxyder complétement la substance organique et à faire passer tout l'acide phosphorique à l'état d'acide tribasique, qu'on retrouvera dans la solution; toutefois, cette précaution est généralement négligée dans la pratique. C'est ainsi que Stohmann, dans un *Mémoire sur les méthodes d'analyse des engrais commerciaux* (4) recommande de dissoudre directement la cendre de guano dans l'acide nitrique et de doser l'acide phosphorique dans cette solution; et cependant on n'ignore pas que l'incinération du guano du Pérou donne lieu à une formation de pyrophosphate qui, par simple dissolution dans l'acide nitrique, n'est transformé que d'une manière incomplète en orthophosphate.

N'ayant obtenu que des résultats inexacts en dissolvant directement dans l'acide nitrique faible les cendres des croûtes de guanos de Jarvis et de Baker, et en utilisant ces solutions pour le dosage de l'acide phosphorique, je me suis imposé cette règle de regarder toujours comme possible la présence de l'acide pyrophosphorique dans toute cendre de guano, car les croûtes dont il s'agit se trouvent dans tous les chargements de ces guanos, et, par conséquent, on peut s'attendre à en trouver des parties dans tout échantillon. Je me sers de la méthode suivante, qui donne des résultats invariables et incontestables, grâce à l'élimination des causes d'erreurs plus haut mentionnées :

Dans un creuset de platine assez grand, 2gr.5 de la matière, à l'état sec, sont mélangés au moyen d'une baguette de verre arrondie par un bout, avec un poids quatre fois aussi considérable d'un mélange formé de 2 parties de carbonate sec de soude et de 1 partie de chlorate de potasse.

Il est commode d'avoir ce mélange tout préparé. On fait tomber avec un petit morceau de papier à filtre suédois ce qui peut rester adhérent à la baguette, et on l'ajoute au mélange dans le creuset. La combustion s'opère tranquillement et sans danger de perte de matière, pourvu que l'on maintienne la flamme très-petite et un peu éloignée. Quand le contenu du

---

exprimée par la formule : $\left(\begin{matrix}2\,CaO\\HO\end{matrix}\right\}PO^5 + 4\,Aq\Big) + 2\left(CaO,SO^3 + 2\,Aq\right) = 3\,CaO,PO^5 + CaO,SO^3 + SO^3HO + 8\,Aq$; calcinée dans un tube de verre fermé par un bout, elle donnait lieu à un dégagement de vapeurs d'acide sulfurique hydraté.

(1) Voir ses analyses dans l'ouvrage : *Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie* (*La Chimie appliquée à l'agriculture et à la physiologie*), 7e édition, t. Ier, p. 433.

(2) *Annalen der Œnologie*, t. Ier, p. 1. — *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. IX, p. 185. — Meyer's *Agriculturchemie*, t. Ier, p. 281.

(3) Comparer, du reste, page 616, les expériences du professeur Mærcker.

(4) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. III, p. 196.

creuset est devenu blanc, on augmente le feu et on maintient à fusion à une forte chaleur rouge pendant un quart-d'heure.

Après le refroidissement, on porte le creuset dans un verre à analyses (verre-gobelet), on l'arrose avec environ 150 centimètres cubes d'eau, on le couvre avec un verre de montre et on fait couler sur le côté environ 30 centimètres cubes d'acide nitrique de 1.25 de densité (1). La masse fondue se dissout facilement et complétement, si la matière est exempte d'argile et de sable, ce qui a lieu généralement. S'il y avait de l'acide silicique, il faudrait l'éliminer d'après les procédés connus. La solution est étendue à 500 centimètres cubes ; elle sert au dosage de l'acide phosphorique. On en prend d'abord, pour un essai préliminaire, 100 centimètres cubes, que l'on met à part dans un verre à analyse ; on rend la solution alcaline en employant la lessive de soude pure, puis on l'acidifie avec un peu d'acide acétique.

Ce mode d'opérer est conforme aux conseils de Heidepriem (2), ainsi que de Frésénius, Neubauer et Luck.

On obtient ainsi une solution acétique d'acide phosphorique, et cela vaut beaucoup mieux que d'ajouter de l'acétate de soude dont un excès peut troubler, lors du titrage, la réaction finale. Il est rare que les matières mentionnés plus haut laissent alors un précipité considérable de phosphate de fer ou d'alumine. La solution peut donc être titrée directement. Dans la solution acétique *froide*, on fait alors couler de l'acétate d'urane jusqu'à ce que la réaction du ferrocyanure de potassium (3) soit assez prononcée pour rester très-nettement visible, lors même qu'on a chauffé longtemps au bain-marie, et l'on opère alors un titrage rétrograde. Avec une solution de sel de phosphore de même valeur. On évite ainsi l'erreur exclue par ce que l'on appelle le titrage inverse, c'est-à-dire la précipitation spontanée de phosphate de chaux dans la solution acétique bouillante. On se base sur cet essai préliminaire pour opérer le titrage exact sur 100 centimètres cubes de solution. Ici aussi on sursature un peu à froid par la solution d'urane, et l'on opère ensuite un titrage rétrograde au bain-marie.

Si la solution d'acétate d'urane précipitait $0^{gr}.005$ d'acide phosphorique par 1 centimètre cube, les nombres lus sur la burette contenant le sel d'urane, déduction faite des centimètres cubes de sel de phosphore employés à la saturation, exprimeront directement des centièmes d'acide phosphorique. Vers la fin du titrage, on étend de 10 centimètres cubes d'eau le liquide tenant en suspension le précipité d'urane et l'on agite vivement et longtemps. On peut alors, dans le liquide qui surnage le précipité, observer avec plus de netteté la réaction finale et être certain du résultat jusqu'à 0.2 pour 100. La réaction finale doit complétement disparaître par addition de $0^{cc}.2$ de la solution de sel de phosphore de même valeur. Pour que les résultats de l'analyse volumétrique concordent avec ceux de l'analyse pondérale (et il est facile d'obtenir cette identité en l'absence du sesquioxyde de fer et d'alumine), il est indispensable que le titre de la solution d'urane ait été déterminé à l'aide d'analyses pondérales faites avec le plus grand soin. Je titrais précédemment ma solution d'urane à l'aide de solutions de phosphate de soude ou de phosphate ammonio-sodique dont l'acide phosphorique avait été dosé pondéralement soit par l'emploi du mélange magnésien, soit par évaporation de 100 centimètres cubes de la solution dans une capsule de platine tarée, par calcination et par pesée du pyrophosphate ou du métaphosphate ainsi obtenu. Or, on a observé que l'efficacité d'une solution d'urane n'est pas exactement la même vis-à-vis de dissolutions qui renferment la même quantité d'acide phosphorique, selon que cet acide se trouve à l'état de phosphate de soude, ou de phosphate de chaux en solution acétique, et que la présence de divers sels ammoniacaux ou alcalins n'est pas sans influence sur l'apparition de la réaction finale. Aussi ai-je depuis lors adopté le titrage effectué à l'aide d'une solution de phosphate de chaux. Il a été indiqué par le professeur Mærcker, qui part de ce principe que le titrage de la solution

(1) Avec l'acide à ce degré de dilution, les creusets de platine ne perdent pas de leur poids, pourvu toutefois qu'ils ne soient pas soudés avec de l'or.

(2) D'après des essais exécutés par M. Jani, dans le laboratoire de Heidepriem (Voir *Chemisches Centralblatt*, 1871).

(3) Il faut préparer, chaque jour, la solution de ferrocyanure de potassium, ou la remplacer par le sel pulvérisé.

d'urane doit avoir lieu, autant que possible, dans les mêmes conditions que son emploi dans la pratique. La manière la plus simple d'arriver à ce but est de prendre 2^{gr}.5 d'un guano de Baker exempt d'alumine, d'oxyde de fer et de silice, et contenant environ 35 pour 100 d'acide phosphorique, ou plutôt 2 grammes de phosphate de chaux pur, de fondre ensuite avec du chlorate de potasse et du carbonate de soude, et de préparer une solution faiblement nitrique (à 500 centimètres cubes), comme il a été indiqué plus haut. Dans cette solution, on précipite l'acide phosphorique par le liquide molybdique et on le pèse à l'état de pyrophosphate magnésien.

Après addition de soude et d'acide acétique, comme plus haut, on titre cette liqueur au moyen de la solution d'urane et l'on détermine le titre de cette dernière relativement à l'acide phosphorique, d'après les résultats que fournit la méthode du molybdène. En suivant ce procédé, on est sûr d'obtenir par le titrage des résultats suffisamment concordants avec ceux des pesées ; car la valeur effective de la solution d'urane a été déterminée à l'aide d'une dissolution phosphorique contenant cet acide, la chaux, l'acide acétique et les sels alcalins en proportions sensiblement égales à celles qui se présentent lorsqu'on applique le procédé que je recommande.

Pour le titrage rétrograde, on emploie une dissolution de phosphate ammonio-sodique cristallisé ; ce sel cristallise facilement à l'état de pureté et n'est pas déliquescent comme le phosphate de soude ordinaire.

La dissolution doit contenir, par litre, 5 grammes d'acide phosphorique ; on la fait d'abord un peu trop forte et l'on en précipite, à deux reprises, 100 centimètres par 20 centimètres cubes d'un mélange magnésien contenant, par litre, 101^{gr}.5 de chlorure de magnésium cristallisé ($MgCl + 6HO$). 200 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque et 400 grammes de liquide ammoniacal (poids spécifique, 0.96). 1000 centimètres cubes précipitent alors 35^{gr}.5 d'acide phosphorique ($^1/_2$ équivalent). Après deux dosages opérés par la méthode connue, la solution est convenablement étendue. Comme contrôle, on évapore encore 100 centimètres cubes dans une capsule de platine tarée, on calcine et on pèse le métaphosphate restant. L'emploi de cette dernière méthode pour titrer la solution de sel de phosphore mérite d'être vivement recommandée, car si l'on a soin de prendre du sel de phosphore pur, elle donne des résultats qui coïncident complétement avec ceux de l'analyse pondérale. Comme, de cette solution, on n'emploie que quelques centimètres cubes dans l'essai préliminaire et quelques dixièmes de centimètres cubes pour le titrage exact, la faible différence de titre qu'elle présente, relativement à la même quantité d'acide phosphorique, si l'on compare à la dissolution de phosphate de chaux, servant à déterminer le titre de la solution d'urane, est tellement faible qu'elle peut être négligée.

On sait que la dissolution d'acétate d'urane doit être conservée à l'abri de la lumière directe du soleil ; la dissolution de l'azotate d'urane est, pour ce motif, préférée par beaucoup de chimistes, et l'emploi de ce dernier sel n'a d'autre désavantage que d'exiger une quantité plus considérable d'acétate alcalin dont la présence est un obstacle à la netteté de la réaction finale. De quelle manière et jusqu'à quel point peut-on restreindre l'emploi de l'acétate alcalin, et, en général, comment faut-il procéder lorsqu'on a recours à l'azotate d'urane? Le professeur Mærcker répondra bientôt à ces questions dans un mémoire relatif au dosage de l'acide phosphorique, mémoire qui paraîtra dans ce journal. Il est inutile d'ajouter que la dissolution nitrique des diverses espèces de guanos, dissolution obtenue comme il a été dit plus haut, se prête également au dosage par toute autre méthode connue.

Lorsqu'on précipite par le mélange magnésien, il faut avoir grand soin de ne pas prendre le sulfate, mais le chlorure de magnésium (Henri Rose a déjà fait cette observation, et Mærcker, s'appuyant sur des expériences nombreuses et précises, a récemment montré que, lorsqu'on fait usage du sulfate de magnésie, ce sel est entraîné dans le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien et n'est pas éliminé par des lavages suffisants pour faire totalement disparaître la réaction du chlore). Le pyrophosphate magnésien, après avoir subi une forte calcination, ne contient naturellement plus d'acide sulfurique, mais il contient toute la magnésie qui se trouvait dans le sulfate entraîné par le précipité (1).

(1) Bunsen évite aussi cette erreur, car il recommande d'employer une solution de chlorure de magnésium mélangé de chlorhydrate d'ammoniaque, pour précipiter l'acide phosphorique séparé d'après sa méthode.

Il faut donc, d'après les indications de Frésénius, augmenter la quantité de chlorhydrate d'ammoniaque contenue dans la dissolution, et précipiter à froid. Le mélange préparé conformément aux indications précédentes a donné du phosphate ammoniaco-magnésien tout à fait pur.

Si l'on veut analyser ces matières qui donnent un charbon azoté difficilement combustible et parmi lesquelles je citerai la poudre d'os, le charbon d'os, les cartilages et les substances gélatineuses, il faudra, dans le mélange servant à la fusion, remplacer le chlorate de potasse par le salpêtre qui donne encore de l'oxygène à la haute température nécessaire à la combustion de ces substances, tandis que, dans ces cas spéciaux, le chlorate de potasse a déjà perdu tout son oxygène avant que la combustion ne soit terminée. Cependant, quand il s'agira des diverses sortes de guano que nous avons énumérées, lesquelles ne renferment presque pas d'azote, le premier mélange indiqué plus haut pourra rendre d'excellents services, et sera préférable à celui qui renferme du salpêtre et qui n'est pas sans action sur les creusets.

A l'appui de ce qui précède, voici quelques analyses de nodules de guano et une analyse de guano brut, dont les dissolutions ont été préparées dans des conditions différentes, c'est-à-dire :

1° Par incinération et dissolution de la cendre dans l'acide nitrique étendu sans longue digestion avec ce dernier ;

2° Par incinération et dissolution de la cendre dans un grand excès d'acide nitrique fort (1.25 de densité) et digestion à une douce chaleur prolongée pendant douze heures ;

3° Par fusion avec une quantité quadruple du mélange de fusion plus haut indiqué et traitement ultérieur d'après la méthode précédente.

Dans ces trois solutions, l'acide phosphorique fut titré de la même manière par l'acétate d'urane ; dans les solutions 2 et 3, il fut aussi précipité par la solution molybdique et par le mélange magnésien. Les matières dont on fit usage étaient les suivantes :

A. Nodules de guano d'Enderberry-Island (chargement du *Sunrise*).

B. Croûtes de guano Baker de divers chargements.

C. Nodules de guano de Starbuck-Island (chargement de l'*Ingertha*).

D. Nodules de guano de Jarvis-Island (chargement du *Siam*).

E. Guano Baker, seconde qualité. Échantillon moyen de 2,330 sacs de marchandise brute.

Tous ces échantillons ont été mis à ma disposition, avec la plus grande complaisance, par M. E. Gussefeld, de Hambourg, qui avait reçu ces marchandises.

Teneur en acide phosphorique.

ÉCHANTILLON.	SOLUTION Ire. (Préparée avec NO^5 étendu, sans digestion.)		SOLUTION II. (Préparée avec un excès de NO^5 [densité 1.25] et par digestion prolongée pendant 12 heures.)		SOLUTION III. (Préparée par dissolution de la masse fondue dans aussi peu de NO^5 étendu, que possible.)	
	MÉTHODE MOLYBDIQUE.	TITRAGE.	MÉTHODE MOLYBDIQUE.	TITRAGE.	MÉTHODE MOLYBDIQUE.	TITRAGE.
a.....	..... p^r 100.	42.0 p^r 100.	43.36 p^r 100.	42.8 p^r 100.	44.11 p^r 100.	44.2 p^r 100.
b.....	..... —	35.7 —	45.31 —	43.2 —	45.93 —	45.9 —
c.....	..... —	35.2 —	35.46 —	35.4 —	35.54 —	35.7 —
d.....	..... —	32.6 —	35.74 —	36.3 —	36.71 —	36.8 —
e.....	32.41 —	32.2 —	..... —	.... —	1. 32.66 — 2. 32.67 — 3. 32.67 —	32.6 —

On voit qu'on a trouvé jusqu'à 10 pour 100 d'acide phosphorique au-dessous du chiffre exact, en titrant une solution nitrique préparée directement, mais que le titrage et l'analyse pondérale concordaient d'une manière satisfaisante, lorsqu'on avait précédemment opéré, comme il a été dit, avec le mélange de fusion. On voit aussi que la méthode molybdique, sans fusion préalable, donnait également des résultats trop faibles. Dans la pratique, on ne trouvera généralement pas de différences supérieures à 1 pour 100 dans la teneur en acide phosphorique, que l'analyse volumétrique ait été faite, du reste, avec ou sans fusion préalable,

parce que d'ordinaire les croûtes ne prédominent pas. Mais les différences peuvent être plus grandes si la substance à analyser se compose de croûtes achetées sous cette dénomination, ou si elle en renferme qui aient été ajoutées à la matière pulvérisée. A ce point de vue, on trouvera un exemple frappant dans le dosage de l'acide phosphorique des croûtes de guano Baker, en *b*.

J'ajouterai les analyses complètes de ces quatre espèces de nodules. J'ai fait ces analyses en collaboration avec M. Hugo Tzschucke.

Analyses des nodules de guano.

A. — *Croûtes de guano Baker.*

Eau à 100 degrés	0.85	pour 100.
— à 180 —	0.83	—
— basique	4.00	—
Acide phosphorique	45.93	—
Chaux	42.22	—
Magnésie	1.06	—
Acide sulfurique	2.60	—
Matière organique (par différence)	2.51	—

Pour effectuer le contrôle de tous les éléments volatils, on a incinéré, ajouté de l'acide nitrique et évaporé, puis calciné fortement.

Perte par calcination : = Eau + Matières organiques + Acide sulfurique.
Calculé (Eau, matières organiques [par différence] et acide sulfurique) : 10.79 pour 100.
Trouvé : 10.45 pour 100 de perte.

On en déduit par le calcul la composition suivante des nodules :

Humidité et eau de cristallisation	1.68	pour 100.
Sulfate de chaux	4.40	—
Hémiphosphate de chaux $\left(\begin{matrix}2\,CaO\\HO\end{matrix}\right\}PO^5\right)$	60.44	—
Phosphate basique de chaux $\left(3\,CaO,PO^5\right)$	28.66	—
Phosphate basique de magnésie $\left(3\,MgO,PO^5\right)$	2.31	—
	100.00	

B. — *Nodules de guano de Jarvis-Island* (chargement du *Siam*).

Eau à 100 degrés	2.68	pour 100.
— à 180 —	3.44	—
— basique	2.84	—
Acide phosphorique	36.71	—
— sulfurique	9.52	—
Chaux	40.42	—
Magnésie	0.58	—
Matières organiques (différence)	3.81	—
	100.00	

Ou :

Humidité et eau de cristallisation	6.12	pour 100.
Phosphate « neutre » de chaux $\left(\begin{matrix}2\,CaO\\HO\end{matrix}\right\}PO^5\right)$	42.90	—
Phosphate basique de chaux $\left(3\,CaO,PO^5\right)$	29.72	—
Phosphate basique de magnésie $\left(3\,MgO,PO^5\right)$	1.27	—
Sulfate de chaux	16.18	—
Matières organiques	3.81	—

On n'a pas réussi l'opération ayant pour objet de déterminer la perte par calcination, et il a été impossible de la répéter, parce qu'il ne restait plus de matière identique.

c. — *Nodules d'Enderberry-Island* (du *Sunrise*).

Humidité à 100 degrés.....	2.01	pour 100.
Eau à 180 degrés.....	0.23	—
— basique.....	0.91	—
Acide carbonique.....	0.44	—
— phosphorique.....	44.11	—
— sulfurique.....	1.49	—
Chaux.....	46.74	—
Magnésie.....	3.02	—
Matières organiques (différence).	1.05	—
	100.00	

Perte par calcination (CO^2 + SO^3 + Aq + Matières organiques).

Calculé : 6.13 pour 100.

Trouvé : 6.08 —

Composition calculée d'après ces données :

Eau.....	2.24	pour 100.
$2CaO, HO, PO^5$.....	13.76	—
$3CaO, PO^5$.....	72.83	—
$3MgO, PO^5$.....	6.59	—
CaO, CO^2.....	1.00	—
CaO, SO^3.....	2.53	—
Matières organiques.	1.05	—
	100.00	

D. — *Nodules de guano de Starbuck-Island* (de l'*Ingertha*).

Humidité à 100 degrés.....	7.80	pour 100.
Eau à 180 degrés.....	1.96	—
CO^2.....	2.09	—
PO^5.....	35.54	—
SO^3.....	1.39	—
Fl.....	0.50	—
CaO.....	45.42	—
MgO.....	0.71	—
Matières organiques (différence).	4.80	pour 100.
	100.21	
moins	0.21	pour 100 O pour Fl.
	100.00	

Ou :	Eau.....	9.76	pour 100.
	CaO, CO^2.....	4.75	—
	CaO, SO^3.....	2.36	—
	$3MgO, PO^5$.....	1.55	—
	$3CaO, PO^5$.....	75.75	—
	CaFl.....	1.03	—
	Matières organiques.	4.80	—
		100.00	

Perte par calcination (CO^2 + HO + Matières organiques) :

Trouvé : 16.62 pour 100 et 16.77 pour 100.

Calculé : 16.65 pour 100.

Observations de MM. les professeurs docteur R. Frésénius, docteur Max Mærcker, et de M. le docteur Ulex, au sujet de ce qui précède.

I

Conformément au désir exprimé par M. le docteur Gilbert, j'ai analysé des nodules de guano Baker par la méthode dont il a signalé l'inexactitude et par celle qu'il a reconnue exacte et indispensable. Je suis arrivé aux résultats suivants :

1° La poudre des nodules de guano Baker a été calcinée, le résidu dissous dans l'acide nitrique étendu, et cette dissolution a été analysée par la méthode volumétrique, au moyen de la solution d'urane, comme le docteur Gilbert l'a indiqué. J'ai obtenu 35.81 pour 100 d'acide phosphorique.

2° La poudre a été calcinée, le résidu a été abandonné en digestion avec de l'acide nitrique concentré, à la température de 70 degrés environ, pendant douze heures, puis la dissolution a été essayée comme en 1°. J'ai obtenu 44.42 pour 100 d'acide phosphorique.

3° La poudre a été fondue avec du carbonate de soude et du chlorate de potasse, et l'essai a été fait très-exactement, d'après la méthode de M. le docteur Gilbert, qui a été indiquée plus haut. J'ai obtenu 45.42 pour 100 d'acide phosphorique.

Je puis donc pleinement confirmer les assertions de M. le docteur Gilbert à ce sujet.

Professeur R. Frésénius (à Wiesbaden).

II

A propos des observations de M. le docteur Gilbert relatives à la méthode de dosage de l'acide phosphorique dans le guano Baker brut et autres matériaux phosphatés analogues, j'ai analysé avec les résultats suivants un échantillon de concrétion de guano Baker, qui m'a été transmis par M. le docteur Gilbert.

A. Les concrétions finement pulvérisées furent mélangées de carbonate de soude et de salpêtre (deux fois leur volume environ), puis calcinées au creuset de platine, et la masse fondue fut dissoute dans l'acide nitrique. On sépara l'acide silicique de la dissolution et l'on dosa l'acide phosphorique par le molybdate d'ammoniaque, etc.

5^{gr}.0253 de matière furent employés à préparer 500 centimètres cubes de solution ; 50 centimètres cubes de celle-ci donnèrent 0^{gr}.3598 de pyrophosphate de magnésie, correspondant à 0^{gr}.23027 d'acide phosphorique = 45.82 pour 100.

50 centimètres cubes de la même solution, titrés par l'acétate d'urane, exigèrent 46^{cc}.6 de solution d'urane ($\times$ 0.00494, titre) = 0^{gr}.230204 d'acide phosphorique = 45.81 pour 100.

B. On a calciné la substance pour décomposer les matières organiques, ainsi qu'on l'a fait jusqu'à présent dans les essais de cette nature, sans addition de carbonate de soude et de salpêtre ; on a dissous dans une quantité d'acide nitrique aussi faible que possible, et, dans cette dissolution, on a dosé l'acide phosphorique par le nitrate d'urane, méthode volumétrique.

1° 5^{gr}.145 de matière servirent à préparer 500 centimètres cubes de dissolution ; 50 centimètres cubes de celle-ci exigèrent 37 centimètres cubes de solution d'urane $\times$ 0.00494 = 0^{gr}.18278 d'acide phosphorique = 35.53 pour 100.

2° 5^{gr}.0035 de matière ayant donné 500 centimètres cubes de dissolution, 50 centimètres cubes de celle-ci exigèrent 37 centimètres cubes de solution d'urane $\times$ 0.00491 = 0^{gr}.18278 d'acide phosphorique = 36.53 pour 100.

On observa une réaction particulière en dosant volumétriquement l'acide phosphorique dans l'échantillon B, qui avait été calciné sans soude et sans salpêtre. Lorsqu'on avait ajouté de l'acétate de soude dans la dissolution de l'échantillon A, dissolution préparée avec le carbonate de soude et le salpêtre, il ne s'était pas produit de précipité, ce qui prouvait l'absence du fer et de l'alumine. Dans la dissolution de B, au contraire, l'addition de l'acétate de soude détermina un trouble considérable, et, pour dissoudre ce précipité, il fut nécessaire d'employer un excès d'acide acétique.

De plus, le titrage de la dissolution B fut rendu incertain par l'absence de réaction finale bien accentuée et de transition rapide. La réaction (par le ferrocyanure de potassium) apparut nettement lorsqu'on eut versé 37 centimètres cubes de solution d'urane, mais elle ne fut presque pas renforcée, lorsqu'on eut ajouté une plus grande quantité d'urane, de 42 à 43 centimètres cubes, à peu près. (On peut observer que, dans la dissolution dont il s'agit, il n'y avait pas grand excès d'acide acétique, dont la présence, du reste, rend toujours la réaction finale incertaine, à cause de la solubilité du phosphate d'urane dans l'acide acétique concentré).

Les faits dont nous venons de parler ne peuvent donc s'expliquer que par la formation de pyrophosphate de chaux et par la réaction de ce dernier en présence de l'acide acétique et de l'acétate d'urane.

En tout cas, l'analyse volumétrique des dissolutions préparées sans que la matière ait été calcinée avec du carbonate de soude et du salpêtre, accuse un déficit d'environ 10 pour 100 d'acide phosphorique, lorsque l'on compare cette analyse avec celle qui a été faite après addition de carbonate de soude et de salpêtre; et la présence des concrétions dans le guano de Baker peut être une source d'erreurs faisant descendre trop bas les nombres indiqués par le titrage de l'acide phosphorique.

J'ajouterai encore les résultats de quelques expériences de contrôle, qui ont été exécutées pour décider s'il est facile de transformer en phosphate de chaux le pyrophosphate qui se produit facilement dans les concrétions, lorsqu'on les calcine.

1° On évapora 50 centimètres cubes de la solution B, 2°, afin de s'assurer s'il suffisait d'évaporer une seule fois avec l'excès d'acide nitrique, pour transformer l'acide pyrophosphorique en acide phosphorique.

50 centimètres cubes exigèrent 45^{cc}.6 de solution d'urane = 0^{gr}.22526 PO^5 = 45.02 pour 100, au lieu de 45.82, titre réel.

2° On évapora 50 centimètres cubes de la dissolution B, 2°, on traita quatre fois par l'*acide nitrique*, on évapora de nouveau, etc.

50 centimètres cubes exigèrent 46^{cc}.1 de solution d'urane = 0^{gr}.22773 PO^5 = 45.51 pour 100, au lieu de 45.82, titre réel.

3° On évapora 50 centimètres cubes de la solution B, 1°, on arrosa avec de l'*acide sulfurique concentré*, on fit digérer deux heures au bain-marie, en ajoutant de l'eau à plusieurs reprises, puis trois heures dans l'étuve à 120° centigrades.

50 centimètres cubes exigèrent 47 centimètres cubes de solution d'urane = 0^{gr}.23218 PO^5 = 45.13 pour 100, au lieu de 45.82, titre réel.

4° On a fait le dosage qui suit pour décider s'il suffit d'une digestion prolongée de quatre à cinq heures avec la solution nitrique du molybdate d'ammoniaque, pour transformer l'acide pyrophosphorique en acide phosphorique, lorsqu'on veut faire l'analyse pondérale.

50 centimètres cubes de la solution B, 1°, furent mis en digestion avec 300 centimètres cubes de molybdate d'ammoniaque et donnèrent 0^{gr}.3530 de pyrophosphate de magnésie = 0^{gr}.22592 d'acide phosphorique = 43.91 pour 100, au lieu de 45.82, titre réel.

La plus grande partie de l'acide pyrophosphorique a donc été rapidement transformée en acide phosphorique, à la suite du traitement par les acides concentrés, mais la transformation, pour être complète, exige un temps plus long.

Je regarde donc comme simple et commode le procédé indiqué par le docteur Gilbert, et consistant à calciner avec addition de carbonate de soude et de salpêtre ou de chlorate de potasse ; et je considère en tout cas comme nécessaire pour l'analyse du guano Baker brut l'emploi d'une méthode qui évite de prime-abord la formation du pyrophosphate de chaux (ce qui a lieu lorsqu'on ajoute le carbonate de soude et le salpêtre), ou qui présente la garantie d'une transformation complète du pyrophospate.

Professeur docteur Max Mærcker (à Halle).

III

J'ai dosé l'acide phosphorique dans les espèces de guano qui ont été indiquées plus haut, et mes résultats concordent parfaitement avec les indications précédentes. On ne saurait donc trop recommander, pour éviter les différences et les réclamations regrettables qui se sont produites dans ces recherches, de se pénétrer des propositions énoncées par M. le docteur Gilbert et de s'y conformer généralement.

Docteur G.-L. Ulex (à Hambourg).

(*Journal d'analyses* de Frésenius.)

LEÇONS SUR LA FABRICATION DE LA BIÈRE

CONSIDÉRÉE

AU POINT DE VUE CHIMIQUE (1).

Faites à la Société des arts, de Londres, par le docteur J. GRAHAM.

II.

Nous pouvons maintenant entrer dans le cœur de notre sujet et étudier successivement les opérations que comporte la fabrication de la bière. Nous commencerons par le *maltage* ou germination du grain. Si l'on examine le caryopse ou mieux la section d'un grain d'orge, et celle d'une fève cassée, on remarque que la teinte pointillée de cette dernière graine se retrouve dans une petite portion de la première. Si l'on étudie le caryopse de l'orge, au point de vue physiologique, on observe dans l'intérieur de ce *testa* ou tunique externe de l'épisperme une grande quantité de matière amylacée que les botanistes appellent *albumen*. A la base de cette matière se trouve le jeune embryon de la plante future. Lorsqu'on casse une fève ou un pois on ne trouve rien de semblable dans l'intérieur, il n'existe pas d'amidon, il n'y a que l'embryon avec ses deux grandes feuilles charnues ou cotylédons. Toutefois, autant que l'exigent les conditions chimico-physiologiques, les cotylédons charnus remplissent dans la nature le même but que la matière amylacée des semences dites albuminoïdes; de sorte que la graine peut-être *albuminée*, comme celle de l'orge, ou bien *exalbuminée*, comme celle de la fève, il ne s'y trouve pas moins de la matière emmagasinée pour l'avenir. Si l'on vient à mouiller le grain d'orge ou la fève, pourvu que la chaleur soit modérée, cette graine se gonfle graduellement; la pellicule qui la recouvre éclate, et une petite racine ou radicule se fait jour insensiblement à son extrémité inférieure. Après cela la plumule de la jeune plante sort de la surface supérieure de l'embryon et s'allonge graduellement. Pendant ce temps les deux radicelles embryoniques ont produit des racines recourbées à la base de la graine. Les points importants à considérer sont les suivants : la jeune semence a acquis de la chaleur, elle a dégagé de l'acide carbonique, et la matière amylacée ou *albumen* des cotylédons a été complétement consommée; en d'autres termes, la jeune plante se trouve dans cette phase de son existence qui n'est pas encore l'éclosion, mais qui constitue, au point de vue chimique, l'état d'un jeune animal. Elle se trouve dans une condition tout à fait semblable à celle du poussin dans un œuf ordinaire, et le physiologiste Gartner, qui le premier donna le nom d'albumen à cette matière amylacée qui entoure le jeune embryon, avait parfaitement raison de l'appeler ainsi, car elle remplit physiologiquement ici la même fonction que le blanc d'œuf à l'égard du jeune embryon enfermé dans un œuf ordinaire de poule. Cet albumen est une provision de nourriture faite par le parent, et à mesure de sa diminution, qui s'opère graduellement, la jeune plante ou le jeune animal augmente aussi progressivement de volume. Finalement la plumule se fait jour à travers l'extrémité supérieure de la graine et se met, avec le temps, en contact avec l'atmosphère, les jeunes feuilles s'ouvrent, les radicelles de leur côté se sont ramifiées dans le sol, et ces organes unissent alors leur action pour arriver au but proposé, c'est-à-dire à fournir à la plante les moyens de vivre. N'oublions pas que pour arriver à ce résultat il ne faut qu'un peu d'humidité et un peu de chaleur, car l'orge comme on le sait, pousse parfaitement bien dans les pays froids, même dans le nord de l'Ecosse, et ne demande pas des chaleurs tropicales; de l'air, un peu d'eau et une chaleur modérée, telles sont les seules conditions exigées pour le développement de l'orge. Consultez un agriculteur praticien sur la germination de la graine, il vous dira que le meilleur moyen de la faire germer, c'est de la mouiller. Voyons maintenant ce que fait le malteur. Il commence par choisir avec le plus grand soin l'orge qu'il veut traiter, et je ne parlerai ici que de cette graine, parce que c'est elle qu'on emploie presque exclusivement dans tous les pays pour la fabrication de la bière. Le malteur a des principes techniques pour reconnaître les

(1) Voir le *Moniteur scientifique*, livr. 390, p. 531-538.

orges qui lui conviennent le mieux, mais, pour ne nous occuper que du point de vue chimique, il aura soin de prendre une graine qui renferme le plus possible d'amidon, et le moins possible de matière albuminoïde. L'amidon est donc le point principal à rechercher dans les orges, car les plus riches contiennent toujours trop d'albumine pour la brasserie. C'est dans les sols légers que poussent les céréales qui remplissent le mieux cette condition, celles des terres fortes contiennent généralement beaucoup plus de gluten ou de matière albuminoïde. Le grain bien choisi, on commence par le jeter dans une grande citerne, remplie d'eau et que l'on appelle le *trempoir*, où il se débarrasse de la poussière, des impuretés et autres matières étrangères. On le laisse dans ce trempoir un temps assez long, et la loi exige même qu'il y séjourne au moins pendant cinquante heures. Or qu'arrive-t-il dans cette opération? En premier lieu, le grain se gonfle autant qu'il l'aurait fait dans le sol, il absorbe de l'eau qui dissout de la matière albuminoïde, de la substance dite diastase, et grâce à la dissolution des corps albuminoïdes, il s'opère un changement qui consiste dans la décomposition ou destruction des matières albumineuses, en même temps que l'amidon insoluble (inutile à la jeune plante qui a besoin d'une nourriture soluble) se convertit en dextrine soluble et aussi en glucose. Avec le temps, l'eau du trempoir dissout graduellement non-seulement la matière colorante de la glume du testa, mais encore une certaine quantité des matières albuminoïdes solubles, ainsi qu'une partie de la dextrine soluble et de la glucose qui ont été formées. Tout ceux qui se sont occupés de maltage savent parfaitement que l'eau dans laquelle le grain a séjourné pendant plusieurs heures devient de plus en plus foncée, c'est-à-dire qu'elle se charge de dextrine, de glucose et d'albumine soluble. Elle mousse quand on la transvase, et accuse, par l'odeur désagréable qu'elle répand à une température élevée, qu'elle est le siége d'une fermentation putride lente. Dans tous les cas, la loi exige que le grain reste plongé dans l'eau pendant cinquante heures, et, ne considérant le fait qu'au point de vue chimique, il me semble étrange qu'on suive dans la germination artificielle du grain une pratique que condamnerait tout agriculteur sensé, c'est-à-dire celle de laisser tremper l'orge aussi longtemps. En agissant ainsi, on laisse non-seulement dissoudre des parties très-précieuses du grain, mais on favorise une fermentation putride qui produit de l'acide lactique, comme on peut le vérifier en plongeant dans l'eau du trempoir un morceau de papier de tournesol qui deviendra d'autant plus rouge que le grain aura séjourné plus longtemps dans la cuve. Cette méthode ne me paraît pas être la meilleure pour mouiller le grain; et si l'on m'objecte que les agents du fisc s'opposent à toute autre manière de faire, je répondrai qu'il faut provoquer le changement d'une loi qui nuit à une bonne fabrication.

Lorsque l'orge a séjourné dans le trempoir, cinquante heures au moins et quelquefois plus, suivant la nature du grain, la température et la qualité de l'eau, on la retire et on la met en couche. Avant que de suivre le grain dans cette condition, je signalerai les procédés différents que l'on emploie dans d'autres pays. Et pour commencer par la méthode bavaroise, je ferai observer qu'il n'y est nullement question de la mise en couche du grain. Le malteur anglais, à mon point de vue, n'agit pas d'une manière judicieuse, mais le malteur allemand opère d'une façon encore moins rationnelle, car il laisse tremper le grain pendant trois jours au moins et le sature d'humidité, en ayant soin de renouveler l'eau constamment et de retirer rapidement les produits s'il vient à s'établir une fermentation acide lactique et putride. En cela il a raison, mais il n'en est pas moins vrai qu'il hydrate le grain trois jours au moins pour le rendre excessivement tendre. En Bohême, le procédé suivi me paraît meilleur; on fait tremper le grain pendant vingt heures, et lorsqu'il est parfaitement saturé d'eau, on le retire pour le mettre en couche, pas trop épaisse, afin de lui permettre de sécher. Après vingt-quatre heures de séchage on le replonge dans le trempoir, où on le sature d'humidité avec de l'eau courante pendant six ou huit heures, suivant l'époque de l'année. A Vienne, je crois, Dreher, qui fabrique des quantités si énormes de bière, pratique le procédé anglais modifié. Quant à la durée de ce mouillage, les règles à observer par les malteurs de tous pays sont les suivantes : ne retirer le grain que lorsqu'on peut lui enlever facilement la peau, lorsqu'il se plie sous la pression de l'ongle, et que pressé entre le pouce et l'index, dans le sens longitudinal, on ne sent pas d'aspérité sur sa peau. Les Allemands poussent l'opération plus loin, et con-

tinuent le mouillage jusqu'au moment où, en pressant le grain, on en fait sortir facilement la racine future.

En Angleterre, après le mouillage, le grain est aussitôt mis en couche, où il abandonne la plus grande partie de l'eau qu'il contient. C'est le moment choisi par les agents du fisc pour faire leur constatation, parce qu'on a décidé de mesurer le malt alors qu'il renferme le plus d'eau, afin d'imposer davantage le brasseur. Les malteurs ne sont pas taxés de même à l'étranger; en Allemagne, ils le sont sur le malt produit, et non sur l'orge mouillée ou saturée.

L'opération suivante consiste a étendre le malt sur un plancher. Pendant qu'il est en couche, la germination a déjà commencé de s'établir, la température s'est élevée, il y a eu production d'acide carbonique et déjà la force végétative se manifeste et se développe rapidement. Pour empêcher les progrès trop hâtifs de la végétation, on remue le malt sur le plancher, et on le dispose en couches plus convenables. Quant à la température du plancher, elle est en Hollande d'environ 11°.66 centigrades, la plus basse que je connaisse; en Angleterre, elle monte à 15°.55 centigrades et en Bavière, où l'on a cependant la précaution de pratiquer la fermentation à une basse température, l'on a adopté, d'après des règles purement pratiques, une température qui s'élève jusqu'à 16°.88 centigrades et même 19°.11 centigrades, dans certains cas. Je ne saurais trop prémunir les praticiens, malteurs ou brasseurs, contre le danger d'employer une température élevée, tant dans l'opération du maltage que dans celle de la fermentation, et je pense que sous le rapport de la température du plancher les Anglais sont dans le vrai, et les Bavarois dans le faux. Pour ce qui est du temps pendant lequel on doit laisser le malt sur le plancher, cela dépend beaucoup de l'époque de l'année et de la nature du grain. Généralement, en Allemagne, l'étalage dure sept jours après le trempage, et à la fin du septième on commence à sécher. En Angleterre, la même opération peut durer huit, dix, douze ou même quatorze jours, suivant la température.

Si l'on examine au point de vue chimique les changements qui s'opérent dans la germination de l'orge, on remarque que de l'acide carbonique se produit, et qu'il y a absorption d'air; d'où l'on conclut que l'air est essentiel pour la germination du grain. Il faut aussi de la chaleur, et nous avons vu que 12°.44 centigrades constituaient une bonne température. Grâce à l'absorption de l'oxygène, une partie du gluten ou matière albumineuse du grain s'oxyde, se décompose, et forme ainsi un certain nombre de produits inconnus des chimistes, produits qui sont probablement les uns constituants et les autres seulement décomposants. Une portion de la matière albuminoïde est complétement brûlée et l'albumen de l'orge fournit alors une partie de l'acide carbonique. En ce qui concerne l'absorption de l'air elle est d'un grand intérêt, et il est facile de le faire comprendre en rattachant la question à la fabrication du pain. Pour faire de bon pain, il faut que le pétrissage soit aussi parfait que possible, et il le sera d'autant plus que la pâte renfermera une plus grande quantité d'air. Cet air n'a pas seulement pour objet de faire lever plus tard le pain par son expansion, mais il joue le rôle plus important d'attaquer les corps albuminoïdes solubles, de les décomposer et de les rendre propres à convertir l'amidon insoluble en dextrine soluble et en glucose, avec production, en même temps, d'acide carbonique. Et dans le fait, ce pain, lorsqu'il est fermenté, est léger et contient une grande quantité de dextrine; il renfermerait même de l'alcool, si celui-ci ne s'évaporait par suite de la haute température de la cuisson.

Or cette germination du grain est suivie de perte de substance. J'ai dit comment se produisait l'acide carbonique, et dans cette production il n'y a pas seulement oxydation de la matière albumineuse, du moins en partie, mais aussi de la matière amylacée elle-même. De plus on a la radicelle qui s'est formée, et qui constitue une autre perte, car le malteur doit s'en débarrasser pour prévenir l'absorption de l'humidité; il faut enfin ajouter la plumule qu'il faut également enlever. Voici la composition moyenne d'un échantillon ordinaire d'orge d'après les soigneuses recherches du chimiste allemand Oudemans. Suivant cet auteur l'orge contiendrait 65 pour 100 d'amidon, 5 $^1/_2$ de dextrine, 3 de gluten, soluble dans l'alcool mais insoluble dans l'eau, et dans lequel on trouve jusqu'à 1.9 de corps albuminoïdes solubles (diastase de Payen) qui ne sont pas coagulés par la chaleur. Outre ces corps solubles, on observe 9.3 de gluten insoluble, 2.5 de matières grasses et 9.4 de fibre ligneuse. Oudemans donne aussi la composition de l'orge séché à l'air, ainsi que celle du malt séché par le même

procédé. Il fait remarquer que l'échantillon spécial d'orge sur lequel il a expérimenté, et dont il malta une partie, renfermait à l'origine 67 pour 100 d'amidon qui fut réduit, après la germination à 58 pour 100. D'un autre côté, il observa un léger accroissement dans la dextrine, qui s'éleva de 5.2 à 8, et la formation d'une petite quantité de sucre, 5 pour 100 environ ; mais la fibre ligneuse avait considérablement augmenté, car de 9.6 elle était arrivée à 14. Nous allons maintenant examiner l'opération du séchage.

En Belgique on arrête la germination aussitôt qu'elle a été poussée assez loin, en faisant simplement sécher le grain à l'air. Les règles adoptées par les malteurs pour reconnaître si le grain a suffisamment germé ne sont pas les mêmes dans tous les pays. En Angleterre il faut que la plumule ait pris un développement égal aux deux tiers ou aux trois quarts environ de la longueur du grain. Ce principe est excellent, parce que l'expérience a fait voir que la friabilité de la matière amylacée concorde avec la longueur de la plumule. Les malteurs des autres pays se basent sur la grandeur de la radicelle. Je crois que la méthode anglaise est préférable.

Les Belges font sécher le malt à l'air, et les Allemands du nord suivent dans certains cas la même méthode. Il n'est personne qui n'ait remarqué dans nos journaux illustrés ces groupes d'Allemands de Berlin attablés devant des pots de bière Weiss ; cette bière, qui est blanche, est fabriquée avec du malt séché à l'air. Je lui trouve une crudité très-prononcée, et par conséquent peu agréable, mais la plupart des gens de Berlin, de Magdebourg et ailleurs ne partagent pas mon opinion et font beaucoup de cas de cette sorte de boisson. On la fabrique non-seulement avec du malt séché à l'air, mais encore avec un mélange composé de malt séché à l'air et de grain cru. Le pire de tout c'est que la bière ainsi fabriquée ne se conserve pas bien, et qu'elle est dépourvue complétement de cette saveur agréable et parfumée que possède le malt séché à l'étuve. Le séchage à l'étuve a les avantages d'arrêter absolument la germination, d'accroître la quantité de dextrine, et de produire en même temps un certain nombre de corps que l'on a classés sous le nom de produits empyreumatiques. Ceux-ci sont le résultat de la décomposition artificielle, par suite d'une température élevée, des composés amylacés et albuminoïdes ; ils sont reconnus avoir un effet considérable dans la conservation de la bière, c'est-à-dire, en d'autres termes, que la matière albumineuse soluble lorsqu'elle n'existe pas lors de la seconde fermentation n'amène pas plus tard la décomposition du liquide. Enfin un autre avantage de ce mode de séchage est de diminuer la proportion des matières albuminoïdes solubles (lorsque je viendrai à parler du brassage, je vous ferai voir que cette opération n'exige pas toute la quantité d'albumine soluble qui existe), et, ce qui est plus important, d'enlever à la bière ce caractère particulier, fort désagréable, que j'ai désigné sous le nom de crudité. La bière préparée avec du malt séché à l'étuve est supérieure à celle que l'on fabrique avec du malt séché à l'air, absolument comme la pomme de terre cuite l'est à la pomme de terre crue.

A propos de l'action de la chaleur sur ces corps organiques, j'attirerai votre attention sur ce fait bien connu, mais qu'il est bon de rappeler, à savoir que les matières amylacées et sucrées, aussi bien que les corps albuminoïdes, se décomposent bien plus facilement en présence de l'humidité qu'en son absence ; ce qui veut dire en d'autres termes que lorsque ces substances sont sèches il faut une température bien plus élevée pour produire une décomposition égale à celle que l'on obtient à une température basse lorsqu'elles sont mouillées. Il suit de là, par conséquent, que pour appliquer le séchage artificiel qui est produit dans une étuve, il faut préalablement débarrasser, autant que possible, le malt de la trop grande quantité d'eau qu'il contient, et qui y reste encore dans le système anglais. On peut arriver à ce résultat en imitant certains malteurs du continent qui, après que la germination a été poussée assez loin, étendent le malt sur les planchers supérieurs de l'étuve où il est exposé à un courant d'air qui passe au dessus. De cette manière la radicelle se flétrit rapidement, la germination est arrêtée, et le grain ou malt est vite séché. En Angleterre, le malt est étendu en couche très-épaisse sur la plate-forme de l'étuve, et j'aurai l'occasion de revenir sur cette manière de procéder. Les Allemands placent le grain sur un plancher qu'ils portent dans une étuve supérieure, chauffée à la température d'environ 37°.77 centigrades, et lorsqu'il y a séjourné a peu près cinq heures, on le descend dans une étuve inférieure, qui est à la tem-

pérature de 56°.88 à 60 degrés centigrades. Il faut éviter une chaleur trop soudaine, car elle produit le durcissement ou vitrification de la matière amylacée ou dextrine; d'un autre côté, une température trop basse prive de certains avantages fournis par le séchage à l'étuve, parce qu'elle laisse le grain plein d'humidité, et disposé à en absorber encore, que celui-ci en outre contient une plus grande quantité des éléments albuminoïdes destructeurs, et une plus faible des corps empyreumatiques. On voit donc que cette question du séchage à l'étuve est excessivement importante. En ce qui concerne la couleur du produit, si l'on a fait d'abord sécher le grain, on peut obtenir du malt parfaitement pâle à une température de 50 à 52°.44 centigrades. En chauffant un peu plus on aura du malt couleur d'ambre ou brun. Les malts fortement colorés sont, au reste, préférables sous certains rapports à ceux qui sont pâles; premièrement ils fournissent plus de dextrine, secondement ils ont moins de matières albuminoïdes solubles et enfin ils donnent une plus belle couleur à la bière. Quand on soumet le grain à une température très-élevée, comme cela se pratique dans la fabrication du porter anglais, on arrive à un résultat d'une haute importance, parce que l'on obtient ainsi un produit qui remplit non-seulement les conditions voulues par le consommateur, mais parce que l'on a une couleur foncée qui a l'avantage de couvrir — comme la charité — une foule de défauts. Il est plus facile de fabriquer avec du malt séché à une forte température qu'avec du malt séché à une température très-basse. Quant à l'épaisseur des couches sur le plancher, il me paraît d'après, ce que j'ai vu, qu'elle est ordinairement trop grande en Angleterre; j'ai remarqué que ces couches épaisses et humides avaient une profondeur de 30 à 45 centimètres et quelquefois plus. Or, tant que l'on maintient l'orge dans une grande humidité à une haute température, — et 27, 32 et 38 degrés centigrades sont de hautes températures. — on la place dans les conditions propres à la production de la fermentation acide, et je n'ai jamais examiné du grain en cet état qui ne contînt beaucoup d'acide. A mon avis cette épaisseur des couches est préjudiciable, et je regarde l'installation de nos étuves comme mauvaise. Lorsqu'on n'a qu'un seul plancher, au lieu de deux, on est obligé d'étendre le malt en couche épaisse et il est plus difficile de régler la chaleur et de se débarrasser de l'humidité; en outre, l'opération demande plus de temps et exige pour son accomplissement trois ou quatre jours, et quelquefois beaucoup plus. Les deux planchers présentent des avantages évidents; ils permettent de tenir les couches de malt plus minces, de mieux régler la température, et d'en avoir une élevée à l'étage inférieur et une basse dans l'étuve inférieure. Mais, me dira-t-on, il est facile de remédier à tout cela en remuant fréquemment le grain. C'est une erreur; plus on retourne le malt et plus on met les parties sèches en contact avec l'humidité, car les couches supérieures qui ont absorbé l'humidité des couches inférieures sont placées au dessous et humectent de nouveau celles qui se trouvaient dans un état convenable, et ainsi de suite jusqu'à ce que le séchage ait eu lieu complétement après plusieurs jours. Certains malteurs pour parer à ces inconvénients opèrent le remuage lentement, et l'on ne saurait le faire trop lentement si on n'a qu'un courant d'air sec à une basse température ; mais il ne faut pas oublier que pendant ce temps l'action putréfactive marche toujours, grâce à la dissolution et à l'oxydation de la matière albuminoïde. Je crois donc pouvoir condamner la méthode de tenir le malt humide en couche épaisse, parce qu'elle exige beaucoup de temps et favorise la fermentation putride. Je reviendrai sur ce point lorsqu'il s'agira de l'examen du malt, et dirai maintenant quelques mots sur l'emploi du thermomètre. Sans affirmer d'une manière absolue que cet instrument ne se trouve jamais dans une étuve à malt, je dois constater, autant qu'il m'en souvienne, que je ne l'y ai jamais vu. Je me rappelle avoir visité, il n'y a pas longtemps, une étuve à malt de ce pays; enfoncé presque jusqu'aux genoux dans le malt humide et brûlant, je fis remarquer au contre-maître qui conduisait l'opération que la couche me paraissait bien épaisse. « Oui, un peu » me répondit-il, « Et quelle est sa température? » continuai-je « Oh! je n'en sais rien » me dit-il. Un peu étonné de cette réponse, je repris : « Vous ne pourriez pas me donner la température du fond ou de la surface? » Il me répondit alors qu'il jugeait du degré de chaleur en plongeant sa main dans la couche, et que lorsqu'il pouvait l'en retirer lentement, mais sans pouvoir pourtant l'y laisser, il considérait la température comme assez élevée. Je me mis alors à examiner ce thermomètre rudimentaire et toujours à portée, et je m'apercus qu'il était bien corné, ce qui me fit fortement douter de

l'exactitude de l'instrument. Notre homme oubliait ou ne savait pas que la chaleur humide est beaucoup plus forte que la chaleur sèche, et que l'une chauffe plus rapidement que l'autre, absolument comme une journée humide et froide glace davantage qu'une journée d'un froid sec, quoique la température de la dernière soit de plusieurs degrés plus basse. Toutes ces causes d'erreur sont évitées avec le thermomètre qui indique fidèlement la vraie température. Cette question de température des couches est d'une grande importance, et, pour mieux vous le faire comprendre, je vous citerai quelques observations que j'ai recueillies à ce sujet. Le 6 décembre, du malt fut étendu sur un plancher; le 8 du même mois, la température à la surface de la couche, sur le plancher supérieur, était de 44°.44 centigrades; le 9 de 44°.44 centigrades et le 12 de 47°.77. Dans deux autres cas où l'on observa la température, le thermomètre plongé jusqu'au fond du malt marqua une fois 65°.55 et l'autre 87°.77. Une autre observation donna le premier jour 30 degrés, le second 35°.55, le troisième 37°.77, et le quatrième 44°.44. Autre exemple : après soixante-deux heures, le thermomètre marquait 39°.44; après soixante-huit heures il avait monté subitement à 55 degrés, et après quatre-vingts heures, alors que la chaleur aurait dû être plus forte, il était descendu à 31°.11. Et cependant il est encore beaucoup de malteurs qui, en fait de thermomètre, ne se servent que de leurs mains.

La question du combustible a été fortement discutée et l'on a beaucoup dit sur le malteur anglais qui se sert du coke et de la houille. En Angleterre, vous le savez, vu la disposition excessivement simple des étuves à malt qui n'ont d'autre appareil qu'un brasier au fond, on emploie de la houille mêlée à du coke avec une plus forte proportion de ce dernier combustible. Le coke donne par sa combustion non-seulement de l'acide carbonique, mais encore du soufre ; la houille produit de la créosote et d'autres substances. Personne n'ignore l'effet pénible de la fumée sur les yeux et sur les poumons. Mais comment agit-elle sur les yeux? Ce n'est ni par son acide carbonique, ni même par son acide sulfurique, mais bien par la créosote qu'elle tient en suspension. C'est pour cela que je considère comme avantageuse la méthode anglaise qui permet aux produits de la combustion de traverser librement l'étuve, car l'orge se trouve ainsi enfumée, et s'empare, comme la morue de Finlande préparée, du meilleur des produits dégagés par le combustible. L'action empyreumatique de cette créosote se continue dans les opérations consécutives du brassage et de la fermentation, et je crois que la méthode grossière du malteur anglais, loin d'être jugée mauvaise, mérite d'être encouragée. En Allemagne et en Norvége, où l'on emploie les produits directement, on se sert uniquement de bois dur, et quand on brûle du coke ou de la houille on ne laisse pas les produits de la combustion venir en contact avec le malt, on le fait sécher au moyen de l'air chaud. Dans les étuves allemandes le plancher supérieur est ordinairement à la température de 37°.77 centigrades et l'inférieur à celle d'environ 60 degrés.

Les changements produits par le séchage à l'étuve sont fort importants; si on a opéré à une température basse la proportion d'amidon est de 58, tandis qu'elle se réduit à 47 si la température a été élevée; dans ce dernier cas il y a augmentation de dextrine. Je vous ai déjà dit que l'on préparait la dextrine sur une grande échelle en faisant torréfier ou fortement chauffer l'amidon, on obtient ainsi une légère augmentation de glucose et de fibre ligneuse. Le malt séché à l'étuve donne moins de matières albuminoïdes que le malt séché à l'air, il y a réduction de 3.2 pour 100; dans celui qui, après avoir été préalablement séché à l'air, a été soumis ensuite à une température élevée, il n'y a plus dans la suite réduction des matières albuminoïdes, de sorte que les matières colorantes produites dans le malt pâle sont dues principalement à la décomposition des corps albuminoïdes solubles, et que celles produites dans les malts ambrés, et dans ceux à teinte brunâtre qu'emploie le brasseur de porter, sont le résultat de la décomposition de la matière sucrée et des éléments amylacés du malt. Le malt séché à l'air a tous les désavantages que j'ai déjà signalés, mais il a sur le malt séché à l'étuve l'avantage de fournir une bière moins forte. Je proposerais donc la modification suivante à ceux qui auraient une préférence pour la fabrication de cette bière *Weiss*, ce serait de sécher le malt à une température basse, et de le mêler ensuite, non pas avec du malt cru, comme on le fait généralement, mais avec du malt légèrement séché à l'étuve, afin d'obtenir ces qualités empyreumatiques qui sont si précieuses.

L'examen du malt doit être fait aux points de vue physique et chimique. Sous le rapport physique, l'orge doit être pleine, gonflée, propre, avec une plumule qui ait les deux tiers de la longueur du grain. Une bonne méthode à suivre est de prendre 100 graines dans la masse et d'examiner l'état des plumules. Si l'on observe que celles-ci se sont développées dans une proportion de plus de 5 pour 100, c'est une preuve qu'il y a eu déperdition de matière; et si, d'un autre côté, l'on trouve que plus de 5 pour 100 du grain n'a pas germé suffisamment, il faudra se résoudre à mêler de l'orge crue au malt. On examinera ensuite si le grain brisé donne un amidon friable, facile à se désagréger et crétacé; s'il est enfin dans un état à pouvoir faire, comme un morceau de craie, une marque blanche sur une surface noire. Le grain devra céder sous la dent et avoir une odeur agréable, empyreumatique; enfin, il ne devra pas présenter dans sa cassure un aspect vitrifié, parce que cet état indique ou qu'il a été soumis à une chaleur trop soudaine, ou qu'ayant poussé dans un sol trop fort, il est trop riche en albumine, ou qu'on a opéré sur des orges mêlées qui n'ont pas toutes germé également. — Prenez 100 graines, — c'est une vieille méthode allemande qui est aussi, je crois, depuis longtemps pratiquée en Angleterre, — jettez-les dans l'eau et remuez-les en leur imprimant un mouvement de rotation; si le malt est de bonne qualité, cinq graines en plus devront tomber au fond; s'il y en a plus de cinq, le malt peut être considéré comme mauvais.

Passons à l'examen chimique. L'on prend 50 grammes de malt, on le pulvérise et on le met dans une capsule en verre; on ajoute à cette poudre 300 grammes d'eau froide et l'on chauffe graduellement pendant une demi-heure, de manière à porter la température du mélange à 48 ou 50° centigrades, température la plus favorable à la conversion des matières. Après avoir maintenu le malt à cette chaleur pendant une heure, on chauffe plus activement pendant une demi-heure, de manière à arriver alors, c'est-à-dire en deux heures en tout, à l'ébullition que l'on fait durer cinq minutes. On fait ensuite passer le mélange à travers un filtre à papier et l'on continue le filtrage jusqu'à ce que le liquide ait atteint dans le vase en verre la marque du demi-litre, puis on lave à l'eau bouillante. La solution ainsi préparée, on peut procéder aux différents essais chimiques. Il ne faut pas oublier qu'il y a 50 grammes d'extrait dans 500 grammes d'eau, par conséquent 10 pour 100. On place alors la matière insoluble qui est restée sur le filtre dans une capsule libre, au-dessous de laquelle on dispose une lampe à alcool, afin de pouvoir chauffer pendant deux heures et demi ou trois heures à une température de 110° centigrades. Si l'on pèse alors ce résidu, on aura la proportion de la matière insoluble. Pour déterminer la quantité de glucose et la dextrine, on opère de la manière suivante : On soutire avec une pipette 50 grammes de la solution concentrée, qui contient 50 grammes d'extrait pour 500 d'eau, et on les verse dans un flacon de la capacité d'un demi-litre au moins; on ajoute 450 grammes d'eau, ce qui donne en tout 500 grammes de liquide. Puis on verse cette solution étendue dans une burette graduée en dixièmes de centimètres cubes et dont le fond est muni d'un robinet d'arrêt bien disposé. D'autre part, on a une liqueur d'épreuve dite *liqueur de Fehling*. Pour la composer, faites dissoudre 34gr.64 de sulfate de cuivre dans 200 grammes d'eau; ajoutez-y 173 grammes de sel pur dit *de la Rochelle*, qui est un double tartrate de soude et de potasse, plus 480 grammes d'une solution de soude caustique du poids spécifique de 1.14, et versez enfin dans cette composition une quantité d'eau suffisante pour porter son volume à 1 litre. On soumet ensuite le mélange à l'ébullition. En prenant 10 grammes de cette solution cuivreuse, j'ai une quantité équivalente à 0gr.5 de glucose, c'est-à-dire que 0gr.5 de glucose, versés dans 10 grammes de cette solution, réduisent le cuivre à l'état de sous-oxyde, avec production d'un précipité et décoloration du liquide bleu. Cette opération n'a pour résultat que d'indiquer la proportion de glucose. Il s'agit maintenant de déterminer la proportion de dextrine. Pour cela, on prend 25 centimètres cubes de la première solution concentrée et on l'étend jusqu'à 200; on y ajoute 4 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et l'on fait bouillir le mélange pendant deux heures pour convertir la dextrine en glucose. Il ne reste plus qu'à étendre le liquide de manière à porter son volume à 250 centimètres cubes, et l'épreuve faite comme ci-dessus avec la liqueur de Fehling donnera la proportion de glucose dont on calculera l'équivalent en dextrine.

Toutes ces manipulations paraîtront peut-être compliquées, mais elles ne le sont pas plus, je vous assure, que celles qu'il faut faire pour prendre la densité d'un moût ou pour déter-

miner ce qu'on appelle la pesanteur originelle de la bière. Après quelques heures de pratique, toutes ces opérations deviennent faciles; mais comme on n'a pas toujours sous la main les moyens propres à obtenir cette détermination exacte de la glucose et de la dextrine, j'indiquerai un autre procédé plus facile et qui, bien que grossier, fournit cependant un résultat approximatif. Les brasseurs praticiens vous disent qu'on peut avoir la pesanteur spécifique, en consultant les tables, lorsque le liquide s'est refroidi à un point convenable; mais cette méthode, malheureusement, donne des résultats très-inexacts, parce que la densité n'est pas due seulement à la dextrine et à la glucose. Il est préférable de faire la solution dont j'ai déjà parlé, celle de 50 grammes de malt dans 500 grammes d'eau, et d'en prendre une quantité fixe, 25 centimètres cubes, qui contiendront 2 grammes $^1/_2$ d'extrait; il suffira d'évaporer jusqu'à siccité et de faire sécher ensuite pendant une heure le produit obtenu à une température de 104 à 110° centigrades. En prenant le résidu, on aura le poids total de l'extrait solide; on en déduira le poids du vase, et le reste, multiplié par 40, représentera la même proportion pour 100 de ce même extrait. Cela fait, pour déterminer d'une manière simple la glucose et la dextrine, on prend 25 centimètres cubes de notre extrait, que l'on additionne de 150 centimètres cubes d'alcool concentré; toute la dextrine se trouvera précipitée, ainsi qu'une grande partie de l'albumine. Le précipité est alors trop fin et il ne faut pas encore filtrer, mais on pourra le faire parfaitement après avoir ajouté du charbon animal au mélange et l'avoir remué pendant quelques minutes; on verse alors le tout dans un vase en verre ou en platine, on fait évaporer l'alcool, qu'il est économique de recueillir par distillation dans un autre récipient, et puis on lave le contenu du flacon comme on le fait dans l'opération qui sert à déterminer la pesanteur originelle de la bière. La matière qui reste dans le vase en platine est évaporée jusqu'à siccité et chauffée pendant une heure ou deux à la température de 105 à 110° centigrades; on obtient ainsi le poids ou proportion pour 100 de la glucose de l'extrait. Il sera alors facile de calculer la quantité de dextrine. Toutefois, il y aura une correction à faire, car l'extrait ne se compose pas uniquement de glucose et de dextrine; j'y ai trouvé, en effet, par l'expérience, environ 2 pour 100 de matières albuminoïdes et de sels; de sorte que, pour avoir la proportion de dextrine, il faudra déduire du poids total de l'extrait solide celui de la glucose, plus une valeur de 2 pour 100 environ. Ces manières d'opérer sont certainement plus faciles, mais je ne saurais trop répéter qu'elles donnent des résultats moins exacts que les méthodes scientifiques que j'ai décrites en premier lieu.

Il est encore un autre point sur lequel j'appellerai votre attention. Avant d'abandonner votre extrait, je vous recommande d'en déterminer l'acidité dans l'infusion, ce à quoi l'on réussit le mieux en employant une solution type de soude ou d'ammoniaque. Étant donnée cette solution, vous l'étendez jusqu'à ce qu'elle vous donne une teinte parfaitement neutre par le papier de tournesol. Or, quand le papier rouge de tournesol est plongé dans une solution neutre, il reste rouge, et il devient bleu dans une solution alcaline; d'un autre côté, un papier bleu, placé dans une solution tout à fait acide, passe immédiatement au rouge. Ces morceaux de papier constituent un appareil commode que le brasseur devrait toujours avoir dans sa poche pour faire des essais dans les diverses opérations du maltage, du brassage et de la fermentation. On peut ainsi déterminer facilement la quantité de liquide alcalin d'une concentration connue qui est nécessaire pour neutraliser l'acidité provenant surtout de l'acide lactique contenu dans le malt brassé, et, par ce moyen, il est facile de calculer rapidement la proportion pour 100 de l'acide fixé. La détermination de l'acidité de l'infusion peut fournir des renseignements très-précieux, et on doit la rechercher non-seulement dans le brassin bouillant, mais aussi dans l'infusion froide. D'après les expériences faites par les plus habiles essayeurs de malt, il a été reconnu que, lorsque l'infusion froide diffère beaucoup, sous le rapport de l'acidité, de l'infusion bouillante, il est certain que le malt, dans les opérations consécutives, produira des proportions de plus en plus grandes d'acide lactique. Quant à la quantité maximum d'acide qui est tolérable, je pense qu'elle ne doit pas dépasser 0.2 à 0.3 pour 100. Enfin, il est important de savoir le degré d'hydradation du malt, ce qui est très-facile à reconnaître. Il suffit pour cela d'écraser un peu de malt, — 5 à 10 grains, — et de les faire sécher en chauffant jusqu'à la température de 110° centigrades; on saura ainsi la quantité d'eau qu'il contient.

Les méthodes que nous venons de décrire nous permettent donc de déterminer dans le malt les proportions d'eau, de matière insoluble, de glucose et de dextrine. Pour ce qui est des matières albuminoïdes solubles, il sera facile d'en trouver le dosage au moyen d'une solution de tannin ou d'acétate de plomb.

Composition de l'orge séchée (Oudemans).

Amidon	65.7
Dextrine	5.5
Gluten, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool	0.3
Corps albuminoïdes solubles coagulables par la chaleur	0.3
— — — non corgulables	1.9
Corps albuminoïdes insolubles dans l'eau ou l'alcool	9.3
Matières grasses	2.5
Cellulose	9.4
Cendre	3.1
Eau	0.0
Perte, etc.	2.0
	100.0

Composition de l'orge et du malt (Oudemans).

	ORGE	MALT		
	SÉCHÉE A L'AIR	SÉCHÉ A L'AIR	SÉCHÉ A L'ÉTUVE (pâle)	SÉCHÉ A L'ÉTUVE (ambré)
Produit de la torréfaction	0.0	0.0	7.8	14.0
Dextrine	5.6	8.0	6.6	10.2
Amidon	67.0	58.1	58.6	47.6
Sucre ou glucose	0.0	0.5	0.7	0.9
Cellulose	9.6	14.4	10.8	11.5
Substances albumineuses	12.1	13.6	10.4	10.5
— grasses	2.6	2.2	2.4	2.6
Cendre, etc.	3.1	3.2	2.7	2.7
	100.0	100.0	100.0	100.0

Composés albuminoïdes dans l'orge et dans le malt (Oudemans).

	Orge.	Malt.
Gluten soluble dans l'alcool	0.28	0.34
Substances albuminoïdes coagulables par la chaleur	0.28	0.45
— — non coagulables	1.55	2.08
Albumine insoluble	7.59	6.23
	9.70	9.10

(*La suite prochainement.*)

LE CAFÉ.

Recherche sur les conditions présentes de sa culture, sur son commerce, sur la façon dont il est traité et sur sa consommation dans le Royaume-Uni de la Grande-Bretagne.

Cet intéressant travail a été lu par son auteur, M. W.-P. Branson, le 8 avril 1874, à la séance de la *Société d'encouragement des Arts, des Manufactures et du Commerce*, à Londres.

Nous le trouvons *in extenso* dans le *Journal of the Society of Arts* du 10 avril, et nous pensons qu'il est utile de le reproduire.

Parmi les dons précieux que la Nature a si généreusement prodigués à l'homme sur la terre, il n'en est pas un qui mérite un examen plus sérieux et plus approfondi que celui qui fait le sujet de ce travail; je vais donc vous parler du café, et c'est en son nom que je fais appel à toute vôtre attention.

Tandis que, dans le cours des cinquante dernières années, nous avons fait de rapides progrès dans presque toutes les branches de la science et de l'industrie, nous en sommes cependant à regretter d'avoir, pendant un aussi long laps de temps, montré si peu de sympathie pour un produit alimentaire qui, il y a bien des siècles, était tant estimé et d'un usage si général dans une nation alors grande et puissante : la Perse. Aucune autorité, scientifique ou autre, n'a encore tenté d'attirer l'attention publique sur l'importance des bienfaits que nous pourrions retirer d'une connaissance plus exacte et d'une meilleure appréciation du café et de son usage, et cette négligence a été plus favorable qu'on ne pense au progrès qu'a fait un dangereux rival, dont l'usage illicite s'étend rapidement et menace de devenir une cause de lamentable détérioration dans les forces vives de notre population.

M. Branson fait ici allusion à la chicorée; on verra qu'il traite cette question avec l'autorité d'un connaisseur.

La production du café, continue l'auteur, modifiera, sur une très-grande échelle, les chances de prospérité future dans certaines parties de l'empire des Indes et des Colonies. Le but que je me propose d'atteindre est donc de présenter ici quelques observations nouvelles qui, je crois, seront de nature à suppléer au manque d'information pratique sur la valeur réelle de cette production importante.

Le caféier est vulgairement considéré comme indigène de l'Arabie, où il n'a d'abord été répandu qu'au xve siècle, et, sans aucun doute, c'est de cette contrée que sa culture s'est ultérieurement propagée ailleurs; mais il est aussi certain qu'il fut connu longtemps avant cette époque dans ce qui fut autrefois le grand et populeux empire persan. Toutefois, il paraît plutôt que son véritable pays natal fut dans les régions montagneuses du sud-ouest de l'Abyssinie, le mot café (en anglais *coffee*) tenant son étymologie de *Caffa,* nom d'une province de cette contrée. Plus tard, il fut cultivé dans la province de *Yemen*, nommée autrefois Arabie-Heureuse, et, dans les xvie et xviie siècles, l'Arabie fournissait tout le café alors en usage; aussi y a-t-il peu de doute que le Caféier sauvage, qui végète exactement sous le même degré de latitude dans la partie occidentale de l'Afrique et qui se trouve au nord-ouest d'Ashanti, est indigène dans cette région. Enfin, le Caféier était connu au Pérou bien longtemps avant qu'on ne le cultivât au Brésil et dans nos possessions des Antilles. Soit dit en passant, cette plante d'une grande valeur a produit l'année dernière (1873) 400,000 tonnes de café choisi qu'elle a fournies à la consommation des Etats-Unis d'Amérique et de l'Europe, — à l'exclusion de la Turquie, — représentant une valeur moyenne, pour ces contrées seulement, d'environ 30 millions de livres sterling. En 1873, cette valeur a atteint le chiffre de 40 millions de livres sterling.

Le Caféier, livré à lui-même, atteint une hauteur de 10 à 20 pieds; mais, pour faciliter sa récolte et augmenter la quantité de fruits, on ne le laisse pas s'élever à plus de 5 à 6 pieds. Il possède une tige unique de 2 à 3 pouces de diamètre, entourée de feuilles glabres d'une nuance sombre et très-brillante; ses fleurs, d'un blanc de perle et très-odoriférantes, viennent en ombelles à la base de chaque feuille, et le fruit est directement fixé à la branche; celui-ci a l'apparence d'une petite cerise, mais sans pédoncule, un peu oblong et possédant à l'extrémité un appendice dentelé semblable à celui de la pomme. La pulpe est sans usage; elle renferme deux grains jumeaux, juxtaposés sur leur face plane, et recouverts d'une membrane appelée parchemin. Il arrive parfois que le fruit offre l'exemple d'une anomalie de forme; alors, au lieu de deux grains aplatis, il ne s'en trouve qu'un seul parfaitement ovoïde; on le nomme *grain-pois*, et, comme il a à lui seul absorbé autant de nutrition que deux grains ordinaires, il est considéré bien plus riche en caféine et conséquemment d'une qualité bien supérieure.

Quoique le Caféier soit une plante très-rustique et très-robuste, il appartient exclusivement aux régions intertropicales. Tout le succès de sa culture dépend de la grande facilité que l'on a de se procurer du travail à bon marché dans les pays situés entre le 5e et 15s degrés de latitude Nord et Sud. C'est dans ces deux zônes et dans les districts montagneux offrant une altitude de 1,000 à 4,000 pieds, qu'on a obtenu les plus grands succès. Jusqu'à présent, on n'a pas donné à cette dernière remarque toute l'attention qu'elle mérite, et il me sera facile de vous démontrer que les produits des régions proches de la ligne équatoriale sont bien supérieurs et dépasseront toujours en quantité et en qualité ceux d'autres contrées qui se trouvent, par cela seul, dans des conditions climatériques bien moins favorables. Par exemple, dans le district de Natal, qui est vers le 30e degré de latitude sud, quoique les plantations y aient donné de temps en temps des récoltes, les qualités ne sont pas classées bien haut, et la culture n'a donné rien moins qu'un succès commercial, non-seulement parce que les cultivateurs, les Zoulou-Kaffirs, sont d'uu contrôle difficile, mais aussi parce que le climat u'étant pas favorable, les récoltes ont été tout à la fois intermittentes et faibles. Les contrées sur lesquelles je jetterai un rapide coup d'œil sont : Java, l'Amérique du Sud, l'Amérique Centrale, la Jamaïque, l'Arabie et, en dernier lieu, l'Ile de Ceylan et l'Inde méridionale.

Java et les deux Amériques, que nous venons de citer, obtiennent des récoltes abondantes ; mais nous pouvons croire, car tout l'indique, que, dans ces contrées, il y a bien des causes actives dont l'effet plus ou moins immédiat sera de mettre entre les mains des planteurs anglais presque tous les intérêts de cette grande et productive industrie. A Java, la culture du café est faite par taxe ou contribution et, partiellement, par le travail forcé. Le Gouvernement hollandais maintient toujours la vieille idée indienne de droit souverain du sol à une Seigneurie suprême. Il n'admet pas les habitants à la libre possession de la terre; les deux seules exceptions à cette règle immuable ont été faites en faveur de quelques étrangers qui possédaient des droits réels antérieurement à notre cession de l'île, et de quelques princes indigènes qui ont pu faire respecter les leurs. A cela près le gouvernement a le monopole de la propriété foncière, de telle sorte que les familles occupant et cultivant une ferme ne le font qu'à la condition absolue que chacune d'elles plantera ou maintiendra en constant rapport 650 caféiers; qu'elle fera sa récolte, et que le montant de celle-ci ne sera délivré que dans les entrepôts du gouvernement. Or, pour atteindre ce résultat, les planteurs sont obligés de quitter leurs villages et d'aller camper sur les hauteurs des plantations; là, ils reçoivent un paiement de 35 shellings pour le produit de chaque arbre. Il s'ensuit que, contraints à une telle tâche, ils ont naturellement plus d'intérêt à faire une récolte facile et rapide qu'à s'efforcer de la rendre plus ou moins bonne et abondante; alors, et pour cette raison majeure, une grande quantité de café est perdue par négligence.

Le meilleur travail est obtenu à Java par l'emploi des Malais, qui, sans avoir à souffrir des dures exigences de l'esclavage, ne sont pas pourtant tout à fait libres, mais sont habillés, logés et nourris par les soins du gouvernement sur les plantations, et, comme ils sont dociles et peu exigeants, ils sont, de fait, les meilleurs cultivateurs du pays. Eh bien, malgré ce système de compression, la production a atteint jnsqu'à 1 million de sacs de café par an; mais ce résultat est si peu conforme au progrès de la civilisatiou que le plus haut point relatif de la production a été atteint depuis longtemps, et que, actuellement, l'exportation compte 100,000 sacs de moins par an qu'il y a dix années.

Maintenant, voyons la contrée où le café est cultivé sur la plus grande échelle dans tout le monde entier : le Brésil. D'abord, c'est aussi celle où l'esclavage est le plus étendu. Quoi qu'ait pu faire son illustre souverain, il n'a pas encore pu vaincre l'opposition puissante et active du parti esclavagiste; aussi les propriétaires fonciers, possesseurs d'esclaves, ont-ils réussi d'une façon latente à neutraliser l'effet du traité d'abolition et à rendre nulle et non-avenue toute la législation à laquelle il servait de base. Donc, la production du café au Brésil est due tout entière au travail forcé. Les districts producteurs sont situés dans la partie méridionale de l'Empire, en dehors des latitudes où se trouvent les bonnes qualités; et, certes, le Nord serait bien plus convenable, car tout le café du Brésil est fort, rude au goût et bien inférieur à notre café des Indes-Orientales. La production n'y fait aucun pro-

grès. Les exportations dans les dix dernières années ont été inférieures de 200,000 sacs par an aux exportations des dix années antérieures; or, comme toutes les difficultés qui touchent au travail forcé tendent à s'aggraver de plus en plus, il est permis de se demander comment le Brésil s'y prendra pour maintenir sa réputation du plus grand producteur de café du monde.

Nous ne dirons rien du Vénézuela, qui produit constamment des récoltes de peu d'importance, et nous passerons à l'Amérique-Centrale, qui, depuis un certain nombre d'années, a obtenu de grands succès dans la culture du café. Ici se présente un fait qui mérite d'être constaté et sur lequel on ne saurait trop appuyer : c'est que, sur des points opposés du globe, Costa-Rica et l'Asie-Méridionale occupent la même position en latitude dans l'hémisphère nord, et que leurs produits respectifs ont la même place dans les bonnes qualités. Bien plus, cette même ligne en latitude va couper directement les fameux districts de l'Abyssinie, qui autrefois alimentaient la Perse.

Passons à la Jamaïque. Cette île, aidée autrefois par le travail des esclaves, exportait 13,000 tonnes de café par an; mais, par le seul fait de l'émancipation des nègres, elle a perdu tous les intérêts qu'elle possédait dans ses plantations. Les nègres, démoralisés par un changement aussi brusque et aussi radical dans leur position, ont, depuis lors, été presque ingouvernables, et leur incorrigible indolence a encore été augmentée par l'excessive libéralité de la nature et du climat. Récemment on a rencontré les mêmes difficultés dans les États du Sud, aux États-Unis, et on n'a pas encore pu leur faire face avec succès, quoique certains personnages aient l'espoir que la solution de la question du travail devienne bientôt plus facile. Ce que tout le monde devrait désirer et encourager serait l'introduction progressive et incessante des races orientales, bien autrement dociles et industrieuses que les nègres, et qui, en apportant avec eux la concurrence, stimuleraient ceux-ci, si c'est possible. D'ailleurs, le café des districts montagneux de la Jamaïque était doué d'un arome très-fin et très-développé; nous devons désirer vivement y voir renaître sa culture, qui fut si lucrative.

Si maintenant nous nous étendons à travers la zône septentrionale, nous arrivons à l'Arabie, dont le café se nomme *Moka*, et qui possède une bien intéressante particularité que l'on ne trouve pas ailleurs : un arome supérieur. Tout ce qui était importé directement d'Aden était connu, avant l'ouverture du canal de Suez, sous le nom de *café d'Alexandrie* ou *moka vert*; mais l'ancienne Compagnie des Indes-Orientales avait coutume de transporter par ses navires à Bombay les produits les plus mûrs, et là ils étaient conservés dans les magasins durant environ trois années; de cette sorte, le moka complétait sa maturité et gagnait beaucoup d'arome et une vive couleur jaune d'or, qualités supérieures que ne possédait aucun autre café d'Arabie. Il était alors connu sous le nom de *moka de Bombay* ou *moka jaune*. Le moka vert est bien encore expédié de la même façon à Bombay, mais il n'est pas aussi bien choisi et ne reste plus aussi longtemps dans les magasins, de sorte que le fameux et délicieux moka jaune de Bombay n'est plus qu'un article du temps passé.

Si nous continuons notre inspection vers l'Orient, nous arrivons à l'île de Ceylan et à la partie méridionale de la vaste péninsule des Indes. Ces contrées, situées vers le 6e et le 15e degré de latitude Nord, sont incontestablement les plus prospères et les plus progressives du monde dans la culture du caféier, parce que les bonnes conditions climatériques et une ample provision de travail libre s'y trouvent à la fois et mieux que partout ailleurs. Cependant, les Cingalese ne fournissent pas beaucoup de mains-d'œuvre, étant bouddhistes; on les appelle *dissidents*, parce qu'ils se sont révoltés contre la caste arrogante des brahmines. Quoiqu'ils ne considèrent pas la caste comme une institution sacrée, il n'en est pas moins vrai que l'esprit de caste proprement dit s'est perpétué parmi eux dans la vie civile et qu'il les empêche de prendre du service à gage. Ils cultivent leurs propres jardins dont les produits sont connus sous le nom de *café indigène de Ceylan*. En général, sur les plantations, le travail est fourni en abondance par les Hindous de la côte de Coromandel, principalement des districts de Zanjore, Madura, Tinnivelly et du petit État de Poudoncattah; puis par les mahométans de la côte du Malabar. Tous émigrent annuellement durant environ huit mois et reviennent vivre chez eux le reste de l'année. Ceylan a donc lieu de se louer de son voisinage avec la

population si dense du continent indien, car, sans les bras libres que celui-ci lui fournit, il serait impossible d'y cultiver le café.

La partie méridionale de l'Inde est encore plus avantageusement située. Nous avons acquis, par bien des années d'expérience, la conviction que les districts de Mysore et de Neighorry récoltent un excellent café. Là aucun préjugé de caste n'intervient avec quel que soit le mode et le genre de travail nécessaire sur les plantations. Où les questions de caste mettent quelques obstacles, c'est seulement lorsqu'il s'agit du logement des *coolies* et surtout du boire et du manger. Les gages payés à ces *coolies* sont à peu près l'équivalent de l'intérêt de l'argent capitalisé dans l'esclave brésilien, moins la charge que le propriétaire assume de pourvoir à sa subsistance. Les difficultés qui, à Java et au Brésil, tiennent à la question du travail, ont une tendance incessante à contrarier et amoindrir leur production. Alors, soit que la production diminue, soit que la consommation dans le monde continue à augmenter dans la même proportion qu'elle offre depuis vingt ans, on ne peut tirer qu'une seule conclusion : Ceylan et l'Inde méridionale deviendront rapidement les contrées les plus productives en café, et pour les capitaux anglais un champ d'entreprise qui ira en s'agrandissant de plus en plus. Ils sont probablement par centaines les jeunes gens d'un esprit actif qui, dans notre pays, ne savent qu'imaginer pour trouver un but dans leur existence. Que n'étreignent-ils donc cette opportunité dorée ?

Lorsque j'ai parlé des régions les plus rapprochées de l'équateur, j'ai omis à dessein de m'occuper d'une zône également commune aux deux tropiques et dont la ligne équatoriale forme le centre, c'est-à-dire celle qui occupe l'espace situé entre les 5es degrés Nord et Sud. En voici la raison : les seules contrées de cette zône qui produisent du café sont l'île de Sumatra et la république de l'Équateur; et aucune d'elles ne fournit un article qui soit même égal en quantité à ceux de Santos, qui est situé à l'extrémité du tropique du Capricorne.

Cela n'a pas d'ailleurs une grande importance pour nous, qui ne possédons aucun territoire sous l'équateur, et quoique en ce moment des établissements anglais soient en train de se former dans l'Afrique orientale, nous persistons à dire que la récolte des bons cafés se fera toujours dans les zônes que j'ai indiquées plus haut, au nord et au sud des 5es degrés de latitude. La zône sud comprendrait donc la contrée si bien décrite dans les lettres du docteur Livingstone, envoyées en Angleterre par M. Stanley ; ses ports, comme bases d'opérations commerciales, sont Zanzibar et Mozambique. La zône nord comprend tous les anciens districts producteurs de l'Abyssinie et le bassin équatorial du Nil situé en dehors du territoire égyptien.

D'un commun accord, le docteur Livingstone et Sir Samuel Baker décrivent ces contrées comme un immense paradis terrestre ; ce dernier surtout parle de régions presque sans limites, à une altitude moyenne de 3 à 4,000 pieds, douées d'un sol très-fertile, d'un climat excellent, de saisons pluviales régulières et possédant une population docile parfaitement apte à se livrer à la culture du café.

Ici M. Branson entre dans des considérations générales que nous omettrons surtout à cause de leur longueur. A l'exception de la Turquie, dit-il, le continent européen et les États-Unis d'Amérique ont consommé, l'année dernière (1873), 400,000 tonnes de café, et il évalue la consommation générale du monde entier à environ 600,000 tonnes. Comparant, sous ce rapport, le Royaume-Uni de la Grande-Bretagne avec les autres nations du globe, il trouve que la consommation moyenne, par individu et par année, est de 5 livres partout ailleurs qu'en Angleterre, où elle n'est que de 15 onces $^1/_2$. M. Branson continue :

Il est donc grandement temps de nous demander pourquoi nous n'apprécions pas le café, qui, dans tous les autres pays, est considéré comme un produit alimentaire de haute nécessité. Plus nous approfondirons la question, plus tôt nous arriverons à trouver les raisons qui font que, chez nous, les classes laborieuses se livrent à l'excès des boissons alcooliques et de la bière. C'est une idée généralement admise que chaque contrée adopte une boisson particulière, plus ou moins conforme à son climat, et que, nous, nous avons choisi, de préférence, le thé.

Il est certain que, depuis 1841, cette préférence pour le thé a été très-marquée ; mais, avant

cette époque, le thé et le café étaient consommés en parties à peu près égales. Nous devons donc rechercher les raisons qui ont depuis lors apporté un tel changement dans les habitudes de nos concitoyens. En 1841, la consommation du thé et du café était de 24 onces par individu et par année, pour chacun de ces deux articles, et, en 1873, suivant les progrès ascendants de la prospérité générale et l'accroissement de la population, la consommation du thé a monté jusqu'à 64 onces, tandis que celle du café était tombée à 15 onces $^1/_2$. Peut-être les ai-je en partie trouvées ces raisons ; j'y reviendrai plus loin.

Faisons maintenant une comparaison entre les trois breuvages non-alcooliques dont les principes essentiels et actifs sont presque identiques, quoique leurs effets directs sur le système économique diffèrent considérablement.

1° Le thé est à la fois rafraîchissant et fortifiant, et convient principalement aux personnes qui vivent dans des conditions qui les exemptent de tout travail physique plus ou moins pénible. Du reste, c'est un excellent tonique.

2° Le cacao, qui contient presque autant de substances nutritives que la viande de boucherie, a surtout une grande valeur pour celui à qui cette dernière provision vient à manquer, mais il est particulièrement précieux pour les enfants, dont elle hâte et fortifie la croissance.

3° Quant au café, je dirai d'abord qu'il possède le pouvoir de communiquer au corps l'*énergie vitale* au plus haut degré ; qu'il empêche une trop rapide déperdition dans les tissus des muscles, parce qu'il permet au corps de conserver toute sa force avec une moindre quantité de nourriture ; qu'il active la santé, parce que, produisant plus de force physique, il nous met à même de mieux résister aux influences morbides qui altèrent l'harmonie dans les fonctions des viscères.

L'emploi prudent et sagement compris de bon et pur café donne de la vigueur aux muscles et stimule le cerveau beaucoup mieux que les boissons alcooliques, sans en avoir les pernicieux effets. Citons quelques exemples, dont nous garantissons l'authenticité : Le capitaine Parry, qui fut un grand navigateur et fils d'un médecin hygiéniste, dans le cours d'un voyage au pôle arctique, soumit son quart de tribord, qui était le plus exposé aux intempéries, au régime exclusif du café, tandis que son quart de bâbord n'eut que du rhum. Bientôt l'essai fut jugé suffisant, car les hommes du premier avaient conservé une santé vigoureuse, que n'avaient pas ceux du second. Un employé consulaire m'a affirmé récemment qu'il avait traversé sain et sauf bien des climats dangereux, grâce à l'usage journalier du café assez fort. En Hollande, les ouvriers des docks et des ports boivent du café froid durant les chaleurs de l'été et du café froid en hiver ; ils disent : « *Si nous buvons du genièvre, nous sommes paresseux,* « *mous et stupides ; si nous buvons du café, nous faisons gaiement notre travail.* » Enfin, Julius Troebel, dans son ouvrage : *Sept années dans l'Amérique centrale,* dit : « *Pour les hommes qui* « *suivent les grandes caravanes du commerce, le café est d'une nécessité indispensable ; l'eau-de-vie* « *n'est donnée ou prise que comme remède, tandis que le café se prend deux fois par jour, régulière-* « *ment. Les effets toniques et réconfortants de cette boisson, qu'on soit exposé au froid ou à la cha-* « *leur, aux temps secs ou pluvieux, sont vraiment extraordinaires.* »

Puisque l'usage du café est partout répandu, du nord de la Norvége au sud de la Méditerranée, y compris la Hollande, dont le climat est identique au nôtre et où la consommation est beaucoup plus grande que dans n'importe quelle autre contrée, toute argumentation en faveur d'une préférence de telle ou telle boisson, pour tel ou tel climat, est basée sur des prémisses fausses. Le peuple anglais est celui qui travaille le plus et le plus durement ; il accueillerait donc parfaitement l'usage du café, s'il pouvait se le procurer bon et surtout très-pur ; or, il ne le peut pas pour deux raisons : premièrement, de même que le thé, le café doit, avant d'être employé comme boisson alimentaire, être soumis à une température relativement élevée et surtout à l'abri de toute humidité, afin de développer certaines propriétés sans lesquelles il n'est ni profitable, ni même utile. Cependant il y a, entre ces deux articles, une grande différence, c'est que le thé est soumis à cette opération sur les lieux mêmes de sa production, tandis que le café ne peut la subir que sur les lieux où il est consommé. En Chine, le thé est soumis à l'action de la chaleur avec beaucoup d'adresse et d'habileté ; c'est tout le contraire chez nous pour la torréfaction du café. Notre dégoût systématique du café

vient donc d'abord de ce qu'il est torréfié inégalement et maladroitement, puis surtout de ce qu'en Angleterre on a adopté la pratique pernicieuse de lui adjoindre une racine nuisible à la santé et qu'on a baptisée du nom de *chicorée*. Certes, si une chose a dû mettre obstacle dans la science, — car c'en est une, — de la torréfaction du café, c'est bien la présence de ce puissant *corrupteur*, car, avec lui, peu importe si tout l'arome du café est développé ou non.

Nous passons sous silence le paragraphe qui suit, parce qu'il n'est qu'une critique injuste du mode de traiter le café en France ; cependant, lorsqu'on nous reproche de n'user que des qualités inférieures ou très-secondaires, nous ne croyons pas manquer à la courtoisie envers l'auteur que nous citons en lui disant ceci : Notre café de l'île Bourbon vient en totalité de plants de moka qui y furent introduits au commencement du XVIIIe siècle, et il est, comme le moka arabe, le plus riche en arome de tous les cafés de la terre ; notre café de la Martinique tient le premier rang parmi les cafés forts. Tout le monde connaît en France ce qui constitue le *Café des Gourmets;* il est composé à parties plus ou moins égales de Moka, de Bourbon et de Martinique, lesquels, torréfiés séparément, donnent incontestablement le café par excellence. C'est, du reste, le seul qui soit employé dans les grands hôtels et les premiers établissements de Paris. Quant à la façon dont le café est torréfié en France, le récit que M. Branson nous donne lui-même est un jugement favorable, puisqu'il partage l'avis de ce Français qui lui disait que *pour bien torréfier le café, il faut être artiste.* Reprenons le texte de l'auteur.

L'examen critique de notre manière de faire usage du café ne serait pas complet si nous n'apportions pas une attention toute particulière sur la cause et les effets de l'usage de la chicorée. En donnant ici cette dernière partie du sujet que je traite devant vous, j'ai la ferme conviction que, quoi qu'il m'en ait coûté, j'ai accompli un devoir désagréable sans doute, mais que j'ai considéré comme imposé à ma conscience. Plus de vingt années se sont écoulées depuis que la *grande question* de la chicorée occupait la première place dans l'esprit public, et, depuis lors, nous avons avalé 150,000 tonnes de cette détestable racine, dont la majeure partie a été vendue sous le nom de *café;* en sorte que la substitution d'une racine nuisible à un fruit nourrissant a tellement jeté de discrédit sur ce dernier que tous les deux en ont subi les conséquences et que le bon a été entraîné par le mauvais en dehors des limites du marché, et que, finalement, les populations se sont rejetées sur les spiritueux ou autres boissons fermentées. On se fait généralement une si fausse idée de ce qu'est véritablement la chicorée, que je crois utile d'en parler avec quelques détails. Pereira place le *Cichorium intibus* dans la famille des Cichoracées, où se trouve aussi le *Teraxacum* ou *Pissenlit,* qui, du reste, a des propriétés analogues. Les Anglais nommaient cette plante *Wild succory* ou *Wildendive;* les Français *Chicorée sauvage* ou *Barbe de capucin;* ce sont ses racines qu'on fait griller et qui constituent la chicorée qui nous occupe, et dont l'usage, lorsque les organes digestifs sont déjà faibles ou en mauvais état, peut occasionner la dyspepsie flatulente, des tranchées, des langueurs et la dyarrhée. A ce sujet, le professeur Lindley dit : « La chicorée « est totalement privée de ces propriétés particulières qui font du café une boisson si « agréable; en outre, elle possède des vertus médicales identiques à celles du pissenlit, et « qui, par cela seul, rendent son fréquent usage nuisible. » D'ailleurs, ne savons-nous pas qu'elle est employée en médecine comme diurétique, et dans les affections des reins et du foie? Eh bien! supposons qu'une personne bien portante se fasse une nourriture d'une drogue qui s'emploie pour guérir ces maladies, alors, suivant la formule homœopathique, *similia similibus curantur,* il est certain qu'elle introduira dans l'économie les germes de ces mêmes maladies. Est-ce que nous ne trouverions pas là les causes des effets désastreux que produit l'usage de cette racine vendue par le commerce comme café? Sous le règne de Georges III, la chicorée était considérée comme une grossière contrefaçon, et une loi passa qui en prohibait même la possession. En 1832, une Circulaire de la Trésorerie royale autorisa la vente de la chicorée, en stipulant qu'elle serait astreinte à un droit de 20 livres sterling par tonne; mais son mélange avec le café fut prohibé, et elle ne pouvait être vendue que sous son propre nom et à sa valeur.

Jusqu'à 1840, le café et le thé occupèrent à peu près la même place dans l'estime publique, et leur consommation était relativement égale; depuis lors, la consommation du thé a qua-

druplé et celle du café a toujours été en déclinant. Dans le cours de l'année de 1840, une nouvelle Circulaire parut, autorisant la vente du mélange de café et de chicorée; et, depuis lors, le commerce du café a été pour ainsi dire étranglé par sa profane alliée, qui avait déversé toute son impopularité sur lui. Mais voici qui frappera davantage votre esprit : jusqu'à 1840, toute la chicorée vendue et consommée en Angleterre était importée de l'étranger; alors, aussitôt que le mélange du commerce fut autorisé, la culture de la chicorée fit fureur chez nous; et, comme elle ne payait aucun droit de contributions, elle acquit toute la puissance d'un monopole et chassa au loin les importations étrangères. Quelques personnes seulement étaient dans le secret, de sorte que d'énormes bénéfices furent réalisés. Cet état de choses continua pendant douze années consécutives, jusqu'à ce qu'enfin la consommation du café vint à tomber si bas que l'opinion publique s'en émut. Nous arrivons à 1852. C'est alors que les planteurs de l'île de Ceylan, dont nous étions les seuls clients, voyant leurs produits complétement anéantis dans leur débouché, adressèrent au Gouvernement de la Métropole, dont Lord Derby était alors premier Ministre, un mémoire dans lequel ils demandaient l'annulation de la dernière Circulaire et la mise en vigueur de celle de 1832. Ce document, qui fit tant d'honneur aux planteurs qui la dirigèrent, développait en style éloquent et d'une logique serrée les dangers que la fraude faisait courir aux intérêts généraux de la colonie, et le 2 août 1852, dans la Chambre des Lords, Lord Derby déclara la Circulaire de 1840 nulle et non avenue. Toutefois, cet acte public ne produisit d'effet réel qu'à la fin d'octobre, époque à laquelle la consommation du café prit un accroissement énorme. Mais tout n'était pas encore dit. Au commencement de 1853, le Gouvernement de Lord Derby fut remplacé par le cabinet de la coalition, dont Lord Aberdeen était le chef et dont quelques membres vivent encore; eh bien! le 25 février 1853, le premier acte du nouveau Gouvernement fut, en dépit des protestations réitérées des défenseurs de notre colonie, de remettre en vigueur cette même Circulaire de 1840. Sans doute, à cette époque, les cultivateurs de chicorée étaient puissants en Angleterre, car la consommation de cet article se montait à 12,000 tonnes; et, comme ils ne payaient aucune contribution, ils trouvaient là une source féconde de grands profits, et puis, pour nous servir des propres paroles d'un membre de la Chambre-Haute : « *Il était avéré que les producteurs de chicorée avaient indûment pesé sur certains partis pour s'assu-* « *rer l'effet avantageux de mesures particulières.* » J'ai encore en ma possession le compte-rendu complet de ce débat fameux, ouvert le 2 août 1853par le vicomte de Torrington, Gouverneur de Ceylan. Antérieurement, il avait tenté par tous les efforts possibles d'obtenir le concours du Chancelier, afin de mettre un terme aux préjudices causés par cette mauvaise situation, mais il n'obtint aucun résultat; les raisons aléatoires du ministre étaient basées sur ce que la culture de la chicorée entraînait à de grands frais, et que, d'ailleurs, on n'en ferait usage que mélangée avec le café.

Depuis quelques années, la chicorée ayant été soumise à un droit égal à celui du café, sa culture a presque disparu de l'Angleterre, mais aucun effort n'a encore été fait depuis le débat de 1853 pour détruire le mal jusque *dans sa racine.* Heureusement pour les planteurs de Ceylan qu'ils ont trouvé des marchés étrangers ouverts à leurs produits, malgré la concurrence active contre laquelle ils ont à lutter; aussi se sont-ils en quelque sorte mis en dehors de la question. De fait, elle intéresse principalement tous les capitaux engagés à Londres dans le commerce des cafés, dont le champ est certainement assez vaste à l'étranger pour qu'on s'y livre activement; quant aux avantages qui doivent en résulter, il importe peu pour eux que la population de la Grande-Bretagne boive ou non du café; ce n'est pas cela qui entravera le commerce du monde.

Le mélange du café avec la chicorée n'est pas une simple question d'épicier, mais bien une question d'État. Cette coutume préjudicielle a été pendant tant d'années entretenue et propagée que la maxime du *Caveat emptor* ne saurait s'appliquer ici, car la majeure partie des consommateurs ne sait seulement pas distinguer la différence entre ces deux denrées. Depuis un certain laps de temps, nos marchands épiciers les plus recommandables ont eu le bon esprit de se refuser entièrement au commerce de la chicorée; mais si l'État lui-même laisse une porte ouverte à la fraude, il ne sera pas surprenant que, parmi le grand nombre des vendeurs au détail, ceux qui occupent le bas de l'échelle sociale, se sentant les coudées

franches, tentent de tirer de cette situation le meilleur parti possible dans leurs intérêts particuliers. S'il suffit, pour être dans la lettre de la loi, que chaque paquet contenant le mélange en question soit simplement revêtu à l'extérieur d'un avis imprimé qui l'indique, alors le mélange d'une once de café avec une livre de chicorée est de fait conforme à l'esprit de la loi. Cela comble-t-il les vœux de toute la population? Non! Il faut un remède énergique, et le Gouvernement seul peut et doit l'appliquer.

C'est en patronant l'usage du café pur que nous pourrons lutter avec succès contre l'abus de la bière et des boissons alcooliques. La chicorée ne saurait jamais atteindre ce résultat. A quelque endurcissement que l'on arrive par une longue habitude de se servir de cette drogue funeste, il ne sera pas moins vrai qu'elle minera et altérera toujours la santé, et que l'ouvrier, qui a tant besoin de stimulants, les cherchera dans l'usage plus pernicieux encore des liqueurs spiritueuses, triste expédient pour trouver la force et l'énergie dont il a tant besoin. C'est dans le but de provoquer l'extirpation radicale de tous ces abus que je conclus, en proclamant que, seul, le Gouvernement est coupable d'avoir autorisé une honteuse falsification, et d'avoir aidé à empoisonner un produit alimentaire en permettant qu'il soit mélangé avec un ingrédient mauvais et contraire à la saine hygiène. Mon plus ardent désir serait de voir les observations que je vous ai présentées aujourd'hui servir de point de départ à un patronage actif et sérieux de l'usage du café dans notre pays.

COMPTES-RENDUS

DES

MÉMOIRES PUBLIÉS DANS LE BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE BERLIN

Par Frédéric Reverdin.

Action du soufre sur le benzoate de baryte.

Par MM. Br. Radziszewski et A. Sokolowski.

L'un des auteurs a signalé récemment la formation du stilbène dans la réaction du soufre sur le phénylacétate de baryte; il se forme en même temps une quantité considérable de gaz, parmi lesquels de l'hydrogène sulfuré. Le résidu se compose de charbon et de sulfure de baryum. Cette réaction peut être représentée par l'équation suivante :

$$(C^6H^5 - CH^2 - CO^2)_2Ba + S^2 = C^6H^5 - CH = CH - C^6H^5 + BaS + H^2S + 2(CO^2).$$

Elle est en contradiction avec celle au moyen de laquelle on obtient, d'après la méthode Pfankuch, le tolane. D'après cet auteur, en effet, on obtiendrait le tolane en faisant agir le soufre sur le benzoate de baryum.

$$(C^6H^5 - CO^2)_2Ba + S = C^6H^5 - C \equiv C - C^6H^5 + BaSO^4$$

Les auteurs, en voulant répéter cette expérience pour se procurer du tolane, sont arrivés à un résultat tout différent. Ils ont obtenu de la benzine, de l'acide benzoïque fondant à 120 degrés, du diphényle fondant à 70°.5, du benzophénone fondant à 46 degrés et enfin un mercaptan bouillant à une température très-élevée et dont ils n'ont pas pu recueillir une quantité suffisante pour l'analyser. Le résidu se composait de charbon et de sulfure de baryum, et il s'est dégagé pendant la distillation différents gaz, de l'hydrogène sulfuré et de l'acide carbonique, en particulier.

La formation du diphényle et de CO^2 peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$(C^6H^5 - CO^2)_2Ba + S = BaS + 2(CO^2) + (C^6H^5)_2$$

La benzine et le benzophénone prennent probablement naissance grâce à l'action de la chaleur sur le benzoate de baryte, l'hydrogène sulfuré et le mercaptan par l'action du soufre sur le noyau benzolique, et l'acide benzoïque par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le benzoate. (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 143 et suiv.)

Action de l'acide nitreux sur l'éthylaniline.

Par M. Peter Griess.

L'auteur a déjà publié, il y a une dizaine d'années, que l'éthylaniline, traitée en solution nitrique par de l'acide nitreux, donne lieu à la décomposition suivante :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}N.NHO^3}_{\text{Nitrate d'éthylaniline.}} + NHO^2 = \underbrace{C^6H^4N^2.NHO^3}_{\text{Nitrate de diazobenzol.}} + C^2H^6O + H^2O$$

M. Griess a trouvé depuis qu'une petite quantité seulement d'éthylaniline se décomposait de cette manière et que la plus grande partie se transformait en une combinaison nouvelle possédant la composition suivante :

$$C^8H^{10}N^2O$$

et pour laquelle il propose la dénomination de *nitrosoéthylaniline*.

Cette substance posséderait une formule de structure analogue à celle que MM. Geuther et Kreutzhage assignent à la nitrosodiéthylamine :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^6H^5\\C^2H^5\\(NO)'\end{matrix}\right\}N}_{\text{Nitrosoéthylaniline.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\(NO)'\end{matrix}\right\}N}_{\text{Nitrosodiéthylamine.}}$$

Cette combinaison s'obtient le mieux en faisant passer, dans une solution d'éthylaniline, dans l'acide chlorhydrique étendu, un faible courant d'acide nitreux; le liquide se trouble et il se précipite bientôt une huile jaune. On purifie cette huile en la distillant avec de l'eau.

La nitrosoéthylaniline se forme aussi lorsqu'on mélange des solutions de chlorhydrate d'éthylaniline et de nitrite de potasse.

La nitrosoéthylaniline est une huile jaunâtre, possédant l'odeur des amandes amères, plus lourde que l'eau, dans laquelle elle est insoluble; elle se dissout, par contre, facilement dans l'alcool et l'éther. Elle ne se combine ni aux acides ni aux bases. L'acide chlorhydrique la décompose ainsi que l'acide nitrique. Elle n'est pas distillable sans décomposition; enfin, sa solution alcoolique, traitée par le zinc et l'acide sulfurique, est convertie de nouveau en éthylaniline.

L'auteur se propose de préparer aussi la nitrosométhylaniline.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 218 et suiv.)

Action de l'acide nitreux sur les phénols.

Par M. C. Liebermann.

L'auteur s'occupe depuis longtemps, avec M. Troschke, de l'orcéine, matière colorante de l'orseille.

L'action de l'ammoniaque et de l'air sur l'orcine donne lieu à la formation de deux matières colorantes qui paraissent correspondre aux formules :

$$C^{14}H^{13}NO^4 \qquad \text{et} \qquad C^{14}H^{12}N^2O^5$$

La première substance prendrait naissance d'après l'équation suivante :

$$2(C^7H^8O^2) + NH^3 + 3O = C^{14}H^{13}NO^4 + 3H^2O$$

L'action de l'ammoniaque et de l'air se continuant pourrait donner naissance à de l'acide nitreux et à de l'eau.

$$NH^3 + 3O = H^2O + NO^2H$$

et l'orcéine se formerait par l'action de l'acide nitreux sur l'orcine.

Lorsqu'on dissous de l'orcine dans l'acide sulfurique concentré et qu'on y ajoute une petite quantité de nitrite de potasse en poudre, la solution devient couleur pourpre. L'eau précipite de cette solution des flocons rouges qui se dissolvent dans les alcalis avec une couleur rouge cerise.

Cette solution possède une fluorescence remarquable.

La matière colorante en question n'est pas l'orcéine, mais une substance nouvelle qui

rappelle beaucoup la matière colorante obtenue par M. Weselsky, en faisant agir de l'acide nitrique contenant de l'acide nitreux sur une dissolution de résorcine dans l'éther.

L'acide sulfurique contenant de l'acide nitreux, en agissant sur la plupart des phénols, donne lieu à la formation de matières colorantes.

Ainsi, la résorcine, traitée par l'acide nitreux-sulfurique, donne une matière colorante qui se dissout dans les alcalis avec une couleur rouge et qui paraît identique à la diazorésorcifine de M. Weselsky.

L'acide phénique traité de la même manière donne, comme produit final, une solution d'un bleu magnifique, de laquelle l'eau sépare la matière colorante sous forme de flocons bruns solubles dans les alcalis avec une couleur bleue.

Ces diverses matières colorantes sont, à l'état impur, peu stables; à l'état pur, par contre, et même en solutions alcalines, elles sont très-stables.

L'auteur a étudié cette réaction sur le cressol, le thymol, la phloroglucine et sur quelques alcaloïdes ; il a, de même, obtenu des matières colorantes.

Ces matières colorantes ne s'appliquent pas directement sur les fibres animales et, quoique quelques-unes donnent des laques métalliques colorées, elles n'ont pas encore pu être appliquées à la teinture.

L'auteur espère pouvoir bientôt donner des détails sur la préparation et la composition des matières colorantes ci-dessus indiquées.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 247 et suiv.)

Sur l'orcine.

Par M. P. Weselsky.

La communication de M. Liebermann sur l'action de l'acide nitreux sur les phénols engage l'auteur à publier le résultat de ses recherches sur l'action de l'acide nitreux sur l'orcine.

Une solution d'orcine, dans l'éther additionné d'acide nitrique contenant de l'acide nitreux, prend, au bout de quelque temps, une couleur brune, puis laisse déposer des cristaux bruns, rouge foncé, qui furent réunis sur un filtre et lavés à l'eau. Ces cristaux sont solubles dans l'acide acétique cristallisable. Ils se dissolvent le plus facilement avec une couleur pourpre magnifique dans de l'eau légèrement alcaline.

Ces dissolutions possèdent une fluorescence remarquable.

Cette substance donna à l'analyse les résultats suivants :

C	= 69.2	69.7	...	...
H	= 4.8	4.5	...	...
N	=	....	5.4	6.1

ce qui correspond à la formule :

$$C^{14}H^{11}NO^5.$$

M. Liebermann a trouvé que l'action combinée de l'air et de l'ammoniaque sur l'orcine donnait lieu à la formation de deux composés :

$$C^{14}H^{15}NO^4 \quad \text{et} \quad C^{14}H^{12}N^2O^5;$$

il existe donc un certain rapport entre la première de ces substances et la combinaison décrite qui n'en diffère que par 1 molécule d'eau en plus; on peut admettre que la nouvelle combinaison se forme d'après l'équation suivante :

$$\underbrace{4(C^7H^8O^2)}_{\text{Orcine.}} + N^2O^5 = \underbrace{2(C^{14}H^{11}NO^5)}_{\text{Nouveau composé.}} + 5H^2O,$$

ce qui vient donner une preuve à l'appui de la supposition de M. Liebermann, par laquelle on pourrait obtenir un genre d'orcéine en faisant agir de l'acide nitreux sur de l'orcine.

La différence qui existe entre la réaction observée de la résorcine et celle qui vient d'être signalée sur l'orcine provient probablement du fait que cette dernière combinaison contient le groupe méthylique.

Si l'on traite ce nouveau composé avec une solution concentrée et chaude d'acide nitrique,

la solution prend une couleur rouge brun et il se dépose, par le refroidissement, des prismes brillants, solubles dans l'eau et l'alcool avec une couleur cramoisie.

Cette substance a donné à l'analyse les résultats suivants qui lui assignent la formule :

$$C^{14}H^{7}N^{5}O^{10}.$$

C	= 41.2	41.6	....
H	= 1.9	1.9	....
N	=	....	16.3

Le composé analysé prendrait naissance d'après les équations suivantes :

I. $\underbrace{C^{14}H^{11}NO^{5}}_{\text{Première combinaison.}} + H^{2}O = C^{14}H^{7}N^{5}O^{4} + 2H^{2}O$

II. $C^{14}H^{7}N^{5}O^{4} + 4NHO^{3} = \underbrace{C^{14}H^{7}N^{5}O^{10}}_{\text{Nouveau composé.}} + 2NO^{2} + 2H^{2}O.$

Il est probable que cette nouvelle substance est le nitrate d'un tétraazo composé.

L'orcine donne une quantité très-faible de la première des combinaisons décrites, mais l'auteur a pu isoler, dans la solution éthérique, une quantité considérable de mononitro-orcine, dont deux modifications isomériques prennent naissance dans la réaction signalée.

On obtient ces composés de la manière suivante : On distille l'éther et il reste une substance brune qui, par l'ébullition avec de l'eau, laisse échapper l'une des combinaisons. Cette combinaison purifiée se présente sous forme d'aiguilles orange rouge, fondant à 120 degrés et possédant la formule :

$$C^{7}H^{5}NO^{2}\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$

L'auteur l'appelle *α-nitroorcine.*

La seconde combinaison, la β- nitroorcine, se trouve dans le résidu de la distillation avec l'eau. L'auteur, en purifiant ce résidu par plusieurs ébullitions avec de l'eau et par dissolution dans l'alcool, obtient finalement des aiguilles jaune citron, fondant à 115 degrés et possédant 1 molécule d'eau de cristallisation.

Ces deux modifications de nitroorcine donnent des sels bien cristallisés; l'auteur décrit, en particulier, les sels de baryte.

Nitrobibromorcine. — Ce composé s'obtient en ajoutant du brome à une solution éthérée de β- nitroorcine; il se sépare de la solution des cristaux jaunes qui, repris par l'alcool, se présentent sous forme de feuilles brillantes, fondant à 112 degrés en dégageant du brome.

Ce composé correspond à la formule :

$$C^{7}H^{3}Br^{2}NO^{2}\begin{cases}OH\\OH\end{cases}.$$

Le sel acide de baryte $C^{7}H^{3}Br^{2}NO^{2}\begin{cases}OBa\\OH.H^{2}O\end{cases}$ se présente sous la forme d'aiguilles rouges et se forme lorsqu'on traite à chaud une solution de nitrobibromorcine dans l'eau de baryte par de l'acide carbonique qu'on filtre et qu'on fait cristalliser.

On obtient également, en traitant la β- nitroorcine en solution alcoolique par de l'iode et de l'oxyde de mercure, une combinaison iodée correspondant à la combinaison bromée.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 439 et suiv.)

Sur la phloroglucine.

Par M. Rudolph Benedikt.

L'auteur ayant commencé une étude sur la matière colorante qui prend naissance lorsqu'on traite la phloroglucine par l'acide nitreux se voit obligé, par la communication récente de M. Liebermann, de publier les résultats qu'il a obtenus jusqu'à présent.

L'action de l'acide nitreux sur la phloroglucine ne conduit pas toujours à une combinaison azotée, comme l'action du même réactif sur l'orcine et la résorcine; il se forme premièrement une matière colorante brune, possédant l'éclat métallique des cantharides et se dissolvant dans les alcalis et l'ammoniaque avec une couleur pourpre intense. La solution rouge

est facilement décolorée par l'hydrogène naissant et se colore de nouveau très-facilement au contact de l'air.

L'auteur a trouvé un mode de préparation de cette matière colorante et l'a analysée à plusieurs reprises.

Cete combinaison paraît se former d'après l'équation suivante :

$$\underbrace{2(C^6H^6O^3)}_{\text{Phloroglucine.}} - H^2O - H^2 = \underbrace{C^{12}H^8O^5}_{\text{Matière colorante.}}$$

M. Benedikt propose pour cette nouvelle substance le nom de *phloréine*, dans le but de rappeler que le rapport existant entre sa matière colorante et la phloroglucine est analogue à celui qui existe entre l'hématéine et l'hématoxyline.

L'auteur espère pouvoir donner bientôt de nouveaux détails sur la phloréine.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 445 et suiv.)

Sur l'action de l'oxyde de plomb à une température élevée sur l'acide phénique.

Par MM. Arno Behr et W.-A. Van Dorp.

La notice qui suit de M. Græbe, sur le même sujet, engage les auteurs à publier les résultats qu'ils ont obtenus jusqu'à présent.

Lorsqu'on fait passer de l'acide phénique sur de l'oxyde de plomb chauffé, on obtient un liquide qui, traité par la potasse, donne une substance solide.

Lorsqu'on veut obtenir celle-ci en plus grande quantité, le mieux est d'opérer de la manière suivante :

On chauffe à feu nu le composé obtenu par l'action de l'acide phénique à chaud sur cinq à six fois son poids d'oxyde de plomb; la partie distillée se présente sous la forme d'un liquide rouge qu'on débarrasse de l'acide phénique qu'il contient par distillation fractionnée. La partie qui distille au-dessus de 190 degrés forme avec la potasse une masse solide qu'on purifie avec de l'alcool; la solution alcoolique laisse déposer par le refroidissement des aiguilles et des feuilles incolores qu'on sépare par une distillation avec de l'eau, les feuilles seules distillant avec la vapeur d'eau.

Ces feuilles à l'état pur possèdent toutes les propriétés que M. Hoffmeister assigne à l'oxyde de diphénylène obtenu par la distillation de l'éther phénylique de l'acide phosphorique avec de la chaux.

L'analyse de ce composé a donné les résultats suivants :

		Trouvé.	Calculé.
C	=	85.86	85.71
H	=	4.99	4.77

La réaction entre l'oxyde de plomb et de l'acide phénique se passe donc de la manière suivante : 2 molécules d'acide phénique se lient entre elles par la perte de 2 atomes d'hydrogène, tandis qu'il se forme 1 molécule d'eau.

$$2C^6H^6O = C^{12}H^8O + H^2O + H^2$$

Le corps cristallisé en aiguilles, qui prend naissance dans la même réaction, est insoluble dans les alcalis, soluble dans la benzine et l'alcool. Il fond à 173-174 degrés et donne à l'analyse les résultats suivants :

C	=	79.27	79.54	79.45	80.13
H	=	4.32	4.21	4.24	4.20

Ces chiffres correspondent à la formule $C^{13}H^8O^2$. Les auteurs n'admettent cependant pas cette formule d'une manière définitive. Ce composé pourrait se former grâce à une impureté de l'acide phénique, grâce au cressol.

$$C^6H^6O + C^7H^8O = C^{13}H^8O^2 + H^6$$

Pour s'assurer du bien fondé de cette hypothèse, les auteurs ont transformé en combinaison plombique la créosote distillant de 190-200 degrés, et qui contient une grande quantité

de cressol ; ils n'ont pas obtenu une quantité plus grande de la combinaison ci-dessus indiquée qu'en opérant avec de l'acide phénique cristallisé.

Ils renvoient donc à une autre notice pour des données plus exactes sur la constitution du composé en question.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 398 et suiv.)

Sur un nouveau mode de formation de l'oxyde de diphénylène.

Par M. C. Græbe.

MM. Kékulé et Szuch ont démontré que la combinaison plombique du sulfhydrate de phényle se décompose, par la chaleur, en sulfure de phényle et sulfure de plomb.

$$(C^6H^5S)_2Pb = (C^6H^5)_2S + PbS$$

La combinaison plombique de l'acide phénique peut, dans les mêmes circonstances, se décomposer de deux manières, d'après les équations suivantes :

$$(C^6H^5.O)_2Pb = (C^6H^5)_2O + PbO$$

ou

$$(C^6H^5.O)_2Pb = \left\{\begin{matrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{matrix}\right\} O + Pb + H^2O$$

Comme la préparation de l'éther phénylique a été jusqu'à présent reconnue difficile, l'auteur s'est attaché surtout à reproduire cet éther d'une manière préférable aux méthodes employées habituellement.

Lorsqu'on chauffe 1 $^1/_2$ à 2 parties d'oxyde de plomb avec 1 partie d'acide phénique, il distille de l'acide phénique en même temps qu'il se forme la combinaison plombique de cet acide, puis le contenu de la cornue prend une couleur foncée. La partie distillée est décomposée par une addition de soude en acide phénique et en un composé solide et coloré en rouge, qui est constitué en grande partie par de l'oxyde de diphénylène.

Cet oxyde s'obtient à l'état pur par plusieurs cristallisations dans l'alcool. L'excès de diphénylène bout à 287 - 288 degrés ; l'analyse lui assigne la formule :

$$\left\{\begin{matrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{matrix}\right\} O$$

Outre l'oxyde de diphénylène, il se forme un composé fondant et distillant à une température élevée, et qui cristallise en aiguilles.

Le produit total de ces deux substances ne dépasse pas 4 pour 100 de la quantité d'acide phénique employé. Ceci provient probablement de ce que l'acide phénique forme avec le plomb un composé basique qui se décomposerait de nouveau en acide phénique et oxyde de plomb, d'après l'équation suivante :

$$C^6H^5.O.PbOH = C^6H^5OH + PbO.$$

Malgré le faible rendement en oxyde de diphénylène obtenu dans cette réaction, l'auteur estime que sa méthode est meilleure que celles qui ont été proposées jusqu'à présent, et il se réserve l'étude approfondie de ce nouveau mode de formation de l'oxyde de diphénylène.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 396 et suiv.)

Sur les composés nitrés de la série grasse.

Par M. V. Meyer.

(Voir *Moniteur scientifique*, 1873, p. 326 et suiv.; 1874, p. 254 et suiv.)

Acide éthylnitroltque. — L'acide éthylnitrolique se forme par le mélange d'une solution de nitrite de potasse avec une solution de nitroéthane acidulée.

Lorsqu'on fait passer de l'acide nitreux dans du nitroéthane, il ne se forme pas d'acide éthylnitrolique, comme on pourrait le supposer ; celui-ci ne prend naissance que lorsqu'on ajoute à la solution nitreuse de la potasse caustique. La formation de l'acide éthylnitrolique est donc subordonnée à la présence d'un sel de l'acide nitreux. Ceci peut s'expliquer par la différence qui existe entre la constitution de l'acide nitreux et celle de ses sels.

L'acide nitreux anhydre a la formule de constitution suivante :

$$O\begin{cases} -NO \\ -NO' \end{cases}$$

son hydrate étant représenté par :

$$N\begin{cases} =O \\ -OH' \end{cases}$$

en réagissant sur l'alcool, il donne naissance à $C^2H^5 - O - NO$, et non à $C^2H^5 - N = O^2$; tandis que le nitrite de potasse renferme très-probablement 1 atome complexe correspondant à la formule :

$$N\begin{cases} =O^2 \\ -K \end{cases}$$

Il est donc probable que la formation de l'acide éthylnitrolique dépend de la modification de l'acide nitreux $HN = O^2$ correspondant à $K - N = O^2$, laquelle modification ne peut être obtenue qu'au moyen des sels de l'acide nitreux et non pas au moyen de l'acide nitreux anhydre ordinaire dont la formule correspond à $O = N - OH$.

Préparation de l'acide éthylnitrolique. — Pour préparer l'acide éthylnitrolique, on doit employer 1 molécule de chaux des trois corps qui concourent à sa formation, à savoir : le nitroéthane, la potasse et l'acide nitreux.

On dissout le nitroéthane dans une quantité équivalente de potasse et l'on introduit un peu plus de 1 molécule de nitrite de potasse (ce sel renfermant en général quelques impuretés) en solution aqueuse; on ajoute alors, en refroidissant, de l'acide sulfurique jusqu'à ce que la coloration rouge qu'on remarque au premier moment disparaisse; on agite ensuite la solution incolore plusieurs fois avec environ un quart de son volume d'éther. On obtient ainsi une solution éthérique très-étendue d'acide éthylnitrolique contenant quelques traces d'acide acétique, qui prend également naissance dans cette réaction. On agite ensuite la solution éthérique avec quelques centimètres cubes de potasse caustique, l'éther se sépare et il se forme le sel de potasse de l'acide éthylnitrolique.

On décompose le sel de potasse au moyen de l'acide sulfurique et, en agitant le produit de la réaction avec une petite quantité d'éther, on obtient une solution concentrée d'acide éthylnitrolique qui, par l'évaporation spontanée, laisse déposer des cristaux.

Sels de l'acide éthylnitrolique. — Les alcalis colorent la solution d'acide éthylnitrolique en rouge intense; cette coloration disparaît par l'addition d'un acide.

L'auteur n'est pas parvenu à obtenir les sels de l'acide éthylnitrolique à l'état pur. Les sels de potasse, de soude, de baryte et d'ammoniaque sont solubles dans l'alcool et ne peuvent être séparés de l'excès de base.

Les sels des oxydes métalliques sont si facilement décomposables que leur analyse a été rendue impossible.

L'acide éthylnitrolique en solution aqueuse donne avec l'acétate de plomb un précipité orange qui blanchit par la dessiccation en se transformant en nitrite de plomb.

Les sels d'argent, de zinc, de cuivre et des autres métaux présentent les mêmes caractères.

Action de la chaleur sur l'acide éthylnitrolique. — L'acide éthylnitrolique fond à 81-82 degrés en se décomposant totalement; cette décomposition est très-violente. Il se forme de l'acide acétique, de l'azote et de l'acide hypoazotique.

$$2C^2H^4N^2O^3 = 2C^2H^4O^2 + NO^2 + N^2,$$

Quoique l'acide éthylnitrolique soit si facilement décomposable, il supporte cependant une ébullition de quelques minutes avec l'eau; une partie se décompose, tandis que la plus grande quantité est entraînée avec la vapeur d'eau. Par contre, il se décompose par l'ébullition avec une solution alcaline, exactement comme lorsqu'on le chauffe seul.

L'acide éthylnitrolique se décompose enfin à la température ordinaire au bout d'un certain temps.

Action de l'hydrogène naissant sur l'acide éthylnitrolique. — L'auteur a principalement étudié la réduction de l'acide éthylnitrolique au moyen de l'amalgame de sodium.

Lorsqu'on projette dans la solution aqueuse de l'acide un morceau d'amalgame de sodium, la réaction est si énergique qu'il y a décomposition complète; si l'on a soin de refroidir, la réaction se fait d'une manière régulière; il se forme de l'ammoniaque et un sel nitreux; en ajoutant encore de l'amalgame, on provoque la formation de l'acide acétique et il ne reste finalement en solution qu'un acétate et de l'ammoniaque (outre la soude et le carbonate de soude).

La réaction peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$C^2H^4N^2O^5 + H^2 + H^2O = C^2H^4O^2 + HNO^2 + NH^3.$$

Dans un certain moment de la réaction, il se forme en outre, en très-petite quantité, un acide qui ressemble beaucoup au nitrophénol, mais dont on n'a pu recueillir une quantité suffisanle pour pouvoir déterminer exactement sa composition.

Le fait que l'acide éthylnitrolique donne, par réduction, de l'acide acétique conduit l'auteur à admettre que le nouvel acide n'est point un dérivé du radical $CH^3 - CH$, mais qu'il renferme le groupe acétyle $CH^3 - CO$.

Action de l'acide sulfurique sur l'acide éthylnitrolique. — L'acide sulfurique décompose l'acide éthylnitrolique en protoxyde d'azote et acide acétique.

$$C^2H^4N^2O^5 = C^2H^4O^2 + N^2O.$$

Si l'on emploie une petite quantité d'acide sulfurique, la réaction est des plus énergiques; c'est le contraire lorsqu'on a soin d'ajouter un grand excès d'acide sulfurique (environ 15 centimètres cubes H^2SO^4 pour 1 gramme d'acide éthylnitrolique). En ajoutant dans un tube à réactif un excès d'acide sulfurique sur $0^{gr}.1$ d'acide éthylnitrolique, on obtient de l'oxyde d'azote en quantité suffisante pour enflammer plusieurs fois une allumette incandescente.

Constitution de l'acide éthylnitrolique. — En se basant sur les résultats précédents, l'auteur admet que l'acide éthylnitrolique renferme le groupe acétyle; reste encore à déterminer la position du groupement N^2O^2H. On peut admettre, pour le moment, une formule qui ferait envisager l'acide éthylnitrolique comme une combinaison imide du nitrure d'acétyle :

$$CH^3 - CO - NO^2.$$

Le nitroéthane $CH^3 - CH^2 - NO^2$ serait oxydé par l'acide nitreux en $CH^3 - CO - NO^2$, tandis que le reste NH de l'acide nitreux se combinerait avec le produit d'oxydation pour former :

$$CH^3 - CO - NO^2.NH.$$

La liaison entre $CH^3 - CO - NO^2$ et NH peut être représentée par les deux formules suivantes :

$$CH^3 - C\left\{\begin{matrix} = O \\ - N\left\{\begin{matrix} - O - \\ - O - \end{matrix}\right\} NH \end{matrix}\right.$$

ou

$$CH^3 - C\left\{\begin{matrix} = O \\ - N\left\{\begin{matrix} = O^2 \\ = NH \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.$$

La formation de l'acide éthylnitrolique et les réactions étudiées jusqu'ici pourront être exprimées par les équations suivantes :

Formation de l'acide éthylnitrolique :

$$\underbrace{CH^3 - CH^2 - NO^2}_{\text{Nitroéthane.}} + HNO^2 = H^2O + CH^3 - \underbrace{CO - NO^2.NH}_{\text{Acide éthylnitrolique.}}$$

Action de l'hydrogène naissant :

$$CH^3 - CO - NO^2.NH + H^2 + H^2O = NH^3 + NO^2H + \underbrace{CH^3 - COOH}_{\text{Acide acétique.}}$$

Décomposition de l'acide éthylnitrolique :

$$CH^3 - CO - NO^2.NH = N^2O + CH^3.COOH$$

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 425 et suiv.)

Sur le bromnitronaphtol.

Par MM. Rud. Biedermann et L. Remmers.

On sait que le groupe amide des amines aromatiques nitrées peut être remplacé par l'hydroxyle en faisant bouillir ces combinaisons avec de la soude caustique. Les auteurs se sont demandé, à ce sujet, si cette réaction pourrait également s'appliquer à des composés qui renfermeraient, à la place du groupe nitro, un autre corps négatif. Ils ont préparé dans ce but la bromacetnaphtalide d'après la méthode de M. Rother. Ce composé fond à 190 degrés; soumis à une ébullition prolongée avec de la soude caustique, il ne donne lieu à aucun dégagement d'ammoniaque, mais ce dégagement se produit aussitôt qu'on introduit dans la molécule le groupe nitro.

La bromacetnaphtalide a été convertie en brommononitroacetonaphtylamine

$$N\begin{cases} C^{10}H^5.Br.NO^2 \\ C^2H^3O \\ H \end{cases}$$

en faisant agir l'acide nitrique en solution acétique sur la combinaison primitive. Il se forme plusieurs isomères; les auteurs ont isolé jusqu'à présent une substance jaune et cristalline, fondant à 229 degrés, et possédant la composition ci-dessus indiquée.

Lorsqu'on fait bouillir la brommononitroacetonaphtylamine avec de la soude caustique concentrée, il se dégage une grande quantité d'ammoniaque et il se forme du bromnitronaphtol qu'on précipite de la solution.

Ce dernier ressemble beaucoup au nitronaphtol. Il fond à 142 degrés et se décompose à 145 degrés; il forme des sels colorés comme le nitronaphtol.

Les auteurs se proposent de décrire prochainement les sels qu'ils ont obtenus, ainsi qu'un dérivé bromé du nitronaphtol.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 538 et suiv.)

Action du brome sur l'éthylate de sodium.

Par MM. E. Sell et H. Salzmann.

Buttlezow a obtenu, par l'action de l'iode sur l'éthylate de sodium, principalement de l'iodure de méthylène; Maly a observé dans cette réaction la formation d'iodoforme, tandis que le chlore, en réagissant sur le même composé, donne naissance à du chlorure d'éthyle, outre l'aldéhyde et l'acide acétique qui se forment en moindre quantité; le même auteur a ajouté que l'action du brome était analogue à celle du chlore.

Les auteurs ont repris l'étude de cette dernière réaction, qu'ils ont trouvée très-complexe.

On fait arriver goutte à goutte du brome dans une cornue munie d'un réfrigérant ascendant et contenant de l'éthylate de sodium; la masse s'échauffe rapidement et il se dégage de l'acide bromhydrique; on fait digérer le mélange au bain-marie jusqu'à ce qu'il devienne incolore et on distille au bain d'huile.

Cette réaction donne naissance à du bromure d'éthyle, de l'alcool, de l'éther acétique et à une quantité assez considérable d'éther monobromacétique, ce qui peut être exprimé par les équations suivantes :

$$2.(C^2H^5.ONa) + 4Br = C^2H^5Br + C^2H^5O.OH + 2(NaBr) + HBr.$$
$$C^2H^5ONa + C^2H^3O.OH + HBr = C^2H^3O.OC^2H^5 + NaBr + H^2O.$$
$$C^2H^5.ONa + HBr = C^2H^5.OH + NaBr.$$
$$C^2H^3O.OC^2H^5 + Br^2 = C^2H^2BrO.OC^2H^5 + HBr.$$

C'est ainsi que se passe la réaction lorsqu'on emploie 1 molécule de brome pour 1 molécule d'éthylate de sodium; elle a lieu différemment lorsqu'on emploie un excès de brome.

Outre de l'acide formique, de l'acide acétique, de l'alcool et du monobromacétate d'éthyle, les auteurs obtinrent un liquide lourd, incolore, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool et l'éther, possédant une saveur sucrée, distillant à 150 degrés et cristallisant à 0 degré.

L'analyse a donné pour ce composé des résultats qui lui font assigner la formule du bromure d'éthane bibromé :

$$C^2H^2Br^4.$$

Dans ce cas, il se forme peut-être d'abord du bromure d'éthane :

$$2\,C^2H^5ONa + 6\,Br + C^2H^4Br^2 + C^2H^4O^2 + 2\,NaBr + 2\,HBr,$$

lequel, par l'action prolongée du brome, se transformerait en :

$$C^2H^2Br^4.$$

Les observations recueillies par les auteurs leur font espérer de pouvoir préparer, par l'action du brome sur l'éthylate de sodium, toute la série des dérivés bromés de substitution de l'éthane. (*Beritchte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 566 et suiv.)

Note à ajouter au Mémoire de M. Ch. Liebermann,

INSÉRÉ PLUS HAUT, p. 635.

D'après une récente rectification que l'auteur nous communique, « les nouvelles matières colorantes dérivées de l'acide phénique et de ses homologues sont susceptibles d'être fixées sur les fibres animales et végétales lorsqu'on a soin d'employer un bain de teinture additionné d'acide acétique ou une solution alcoolique acidulée de la matière colorante. Le phénol, le cressol et la résorcine fournissent des matières colorantes qui donnent depuis la nuance chamois jusqu'à la nuance olive; le thymol peut être converti en matière colorante violette et l'orcine en rouge orange. »

EXPÉRIENCES DE COURS ET APPAREILS DE LABORATOIRE.

Par M. A.-W. Hofmann.

Traduit de l'allemand par M. Aug. Guerout.

Pouvoir oxydant du charbon.

La leucaniline fraîchement préparée se dissout dans l'alcool en donnant une liqueur complétement incolore. Cette solution ne s'oxyde qu'avec une grande lenteur et on peut la conserver pendant longtemps sans qu'elle rougisse d'une manière notable. Mais si on vient à y ajouter une petite quantité de charbon animal en poudre fine, tel qu'on l'emploie journellement pour opérer des décolorations, et que l'on fasse bouillir le liquide pendant quelques instants, on reconnaît, après filtration, que ce liquide s'est coloré en rouge cramoisi foncé.

Sous l'influence de l'oxygène condensé dans les pores du charbon, une quantité notable de leucaniline se trouve donc convertie en rosaniline.

Oxydation mise en évidence par la coloration de principes incolores sous l'influence du contact de l'air.

Il n'est pas rare d'observer des phénomènes de coloration produite par une oxydation : la conversion du bioxyde d'azote en vapeurs rouges d'acide hypoazotique, la coloration bleue que prend une solution ammoniacale d'oxydule de cuivre, la transformation de l'indigo blanc en indigo bleu, en sont autant d'exemples. Mais la réaction est beaucoup plus frappante lorsqu'on fait agir l'air atmosphérique sur une solution de rouge de naphtaline (1) décolorée au préalable par un agent réducteur.

Le rouge de naphtaline en solution alcoolique, traité par la poudre de zinc, donne naissance à un dérivé incolore très-éphémère. Il suffit, pour obtenir une solution parfaitement incolore de ce dérivé, de maintenir pendant quelques minutes, à l'ébullition, la solution de rouge de naphtaline additionnée de zinc; la vapeur d'alcool chasse l'air du ballon; si alors on enferme le col avec un bouchon et qu'on cesse de chauffer, le zinc se dépose rapidement

(1) Hofmann. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. II, p. 374 et 412.

au fond en laissant le liquide parfaitement clair et incolore. Vient-on, après refroidissement, à agiter légèrement le ballon, de manière à imprégner de liquide les parois du col et à enlever brusquement le bouchon, l'air se précipite à l'intérieur du vase et immédiatement ses parois se colorent en rouge intense, par suite de la régénération du rouge de naphtaline.

Il va sans dire qu'il suffit de porter de nouveau le liquide à l'ébullition pour lui faire perdre sa couleur, et qu'il peut alors servir à une nouvelle expérience.

Hydrogène phosphoré liquide.

Beaucoup de chimistes considèrent comme difficile et dangereuse la préparation de l'hydrogène phosphoré liquide, découvert par Paul Thénard, et c'est pourquoi il est rare de voir cette préparation reproduite dans les cours; l'étude de ce corps est pourtant nécessaire pour faire comprendre la nature du gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

Rien n'est cependant plus simple que de préparer ce corps quand on se conforme aux indications données par Paul Thénard.

Nous nous servons pour cela d'un tube en U, en verre, épais de 3 à 4 millimètres de diamètre et dont les extrémités recourbées sont munies de robinets (Fig. 1.).

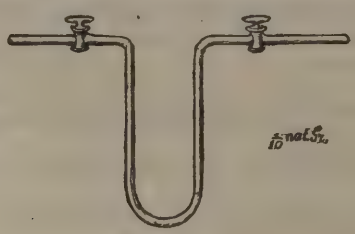


Fig. 1.

Ce tube plonge dans un mélange réfrigérant de — 16 à — 20 degrés. L'hydrogène phosphoré que dégagent 30 à 50 grammes de phosphure de calcium fraîchement préparé suffit à déposer, dans la courbure de ce tube, une couche transparente de composé liquide en quantité suffisante pour les besoins du cours. Le flacon à dégagement porte un tube large, entrant obliquement dans le bouchon, et qui vient déboucher au-dessous de l'eau du flacon. Cette eau est maintenue à 60 degrés et l'on y projette les morceaux de phosphure de calcium par le tube oblique. Une demi-heure ou trois quarts d'heure suffisent à cette opération.

Pendant que le phosphure liquide se rassemble dans le tube en U, il se dégage de l'hydrogène phosphoré gazeux spontanément inflammable. Si l'on chasse par un courant d'acide carbonique le gaz phosphoré contenu dans le tube, on voit bientôt la flamme éclairante remplacée par un cône verdâtre à peine lumineux et produisant si peu de chaleur que l'on ne peut y allumer une bougie.

C'est le phosphure liquide volatilisé par le courant d'acide carbonique qui brûle au contact de l'air.

Vient-on ensuite à remplacer l'acide carbonique par un gaz inflammable, l'hydrogène, par exemple, on voit, au bout de quelques instants, apparaître de nouveau une flamme éclairante qu'il n'est pas possible de distinguer de celle du gaz hydrogène phosphoré.

Maximum de densité de l'eau.

Il est rare de voir mettre en évidence, dans les cours, cette curieuse propriété qu'a l'eau de présenter, à quelques degrés au-dessus de son point de congélation, un maximum de densité qui joue un rôle si important dans les phénomènes de la nature.

L'expérience de Hope, avec les deux thermomètres, est aussi concluante que possible. Mais elle ne se prête pas bien à la démonstration dans une salle de cours.

D'un autre côté, l'excellent appareil construit par MM. Plucker et Geissler (1) convient plutôt à des mesures précises qu'à la mise en évidence du phénomène ; sa fragilité et les expériences préliminaires qu'il exige ont empêché de l'employer dans les cours.

Nous pensons donc que l'on accueillera avec plaisir la description d'un appareil simple et que tout le monde peut aisément se procurer.

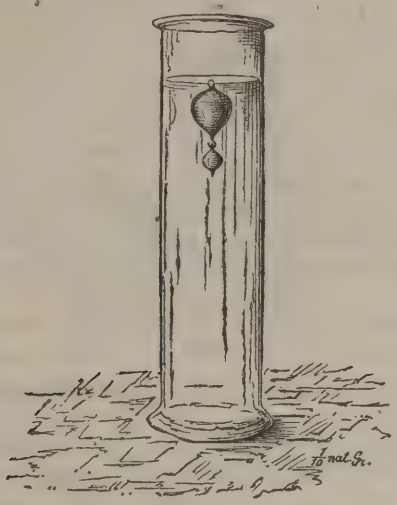


Fig. 2.

Cet appareil consiste tout simplement en une ampoule de verre, en forme de poire, remplie d'un liquide coloré et lestée, de telle façon que, lorsqu'on la place dans de l'eau à + 4 degrés, elle plonge complétement, tout en restant à la partie supérieure du liquide. Vient-on à transporter cette ampoule dans de l'eau à 0 degré, elle tombe aussitôt au fond du vase ; et la même chose a lieu lorsqu'on la place dans de l'eau à la température ordinaire. On peut encore opérer en plaçant l'ampoule dans de l'eau à 0 degré, dans laquelle elle s'enfonce ; en versant dans cette eau un peu d'eau chaude, de manière à élever la température à 4 degrés, on voit l'ampoule remonter à la surface pour retomber ensuite quand la température s'élève davantage. Il faut alors verser l'eau chaude très-lentement et avec la plus grande précaution, parce que le mouvement du liquide trouble le phénomène.

Quand on fait soi-même l'ampoule, on la leste en fondant, à l'une de ses extrémités, de petits bouts de fil de verre. Mais il est préférable de faire faire cet appareil par un souffleur de verre. On la fait faire alors en verre coloré et on la leste de mercure, ou bien, on combine ensemble deux ampoules, dont la plus grosse sert de flotteur et la plus petite, contenant du mercure, sert de lest (Voir Fig. 2.). Lorsque le poids a besoin d'être augmenté, on le fait en roulant un peu de fil de platine autour du crochet de l'une des ampoules.

Presse à sodium.

Il y a quelque temps, nous eûmes besoin pour nos expériences de grandes quantités de fil de sodium. Au lieu de nous servir, pour les faire, d'un appareil construit avec des tubes et des tiges de verre, nous avons préféré employer à cette préparation une disposition toute spéciale. Il suffira de jeter un coup d'œil sur la figure 3 pour se faire une idée de notre appareil. Il consiste en un cylindre en laiton dans lequel on introduit du sodium. Ce cylindre se fixe à un étrier en fer, de la même manière qu'une baïonnette à un fusil. On peut avoir différentes grosseurs de fil en changeant l'orifice par lequel le sodium est poussé au moyen d'un piston à vis. Le fil métallique est reçu dans un verre rempli de pétrole ; on l'obtient ainsi

(1) Plucker et Geissler, *Poggendorf Annalen*, t. LXXXVI, p. 233.

parfaitement poli et, lorsqu'on le retire du liquide, la couche adhérente le maintient encore quelques instants dans cet état.

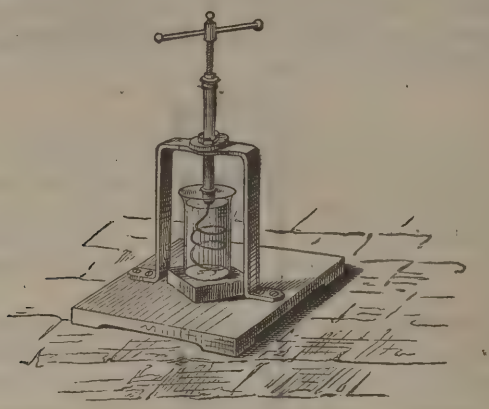


Fig. 3.

Si l'on reçoit le fil dans du mercure au lieu de pétrole, on obtient, de suite, à la température ordinaire, un amalgame de sodium très-pur et solide.

Le fil de sodium est très-propre à la déshydratation des liquides difficiles à dessécher; nous l'avons souvent employé pour la préparation des amines anhydres.

On obtient des résultats moins satisfaisants lorsque l'on veut se servir de ce fil pour décomposer des gaz. Introduit à la température ordinaire dans l'acide chlorhydrique gazeux, il se recouvre immédiatement d'une mince pellicule de sel marin qui s'oppose à toute action ultérieure.

La presse à sodium doit être spécialement recommandée comme appareil de cours, car elle met en évidence de la façon la plus saillante quelques-uns des caractères des métaux alcalins.

Expérience inverse de celle de Leidenfrost pour mettre en évidence l'action de l'eau sur les métaux alcalins.

Lorsqu'on fait brûler du potassium sur l'eau, après la combustion de tout le métal, l'hydrate formé nage encore quelques instants, sous forme de globule incandescent, à la surface du liquide et disparaît ensuite en faisant explosion. Pour mettre en évidence la cause de cette petite explosion, nous nous servons, depuis plusieurs années, d'une expérience que beaucoup de nos collègues, à qui nous l'avons montrée, ne connaissaient pas. Elle a été imaginée, mais dans un tout autre but, par M. Boutigny. Un ellipsoïde d'argent, du poids de 150 à 160 grammes, est suspendu à un fort fil de cuivre. On chauffe cette masse au rouge, soit au moyen d'un bec de Bunsen, soit à l'aide d'un chalumeau, et on la plonge alors rapidement dans un grand verre plein d'eau. Le métal reste cinq à six secondes au rouge, sous le liquide, sans qu'il se produise rien, puis il se fait tout à coup une violente explosion qui projette l'eau de tous côtés et souvent occasionne la rupture du vase.

En terminant, nous nous faisons un plaisir d'adresser ici nos remercîments à MM. Bannow et Julius Uppenkamp pour l'aide qu'il nous ont prêtée dans la disposition de quelques-unes de ces expériences.

DE LA FIXATION DES MORDANTS DE FER ET D'ALUMINE
SUR LES TISSUS DE COTON (Suite) (1).

Jusqu'à présent, j'ai indiqué la manière de fixer les mordants de fer et d'alumine pour les différents genres de fabrication et n'ai parlé que de l'association de ces mordants avec les couleurs cachou et le noir d'aniline.

Depuis une dizaine d'années, on associe beaucoup aux couleurs de fer et d'alumine de l'orange de chrome ; je dirai comment on s'y prend pour le fixer en même temps que les mordants de fer et d'alumine.

Les imprimeurs anglais ont fait un genre de fabrication en associant non-seulement le jaune de chrome aux mordants de fer et d'alumine, mais aussi le bleu et le vert solide à l'indigo ; j'indiquerai comment ils sont arrivés à associer les mordants de fer qui demandent à être oxydés, avec le bleu et le vert d'indigo bon teint, dont l'oxydation empêche la fixation sur les tissus de coton.

Je dirai aussi quelques mots sur la fixation des couleurs par le vaporisage, et terminerai mon étude par l'oxydation continue, en donnant le dessin de l'appareil employé chez MM. Butterworth et Brooks, à Sunyside (Lancashire), plan que je dois à l'obligeance de mon ami Pattberg, chimiste de la maison.

L'oxydation continue, inventée par M. Walter Crum, à Glasgow, est un bon système pour oxyder les pièces d'une manière expéditive ; elle est peu employée sur le continent, quoique la Grande-Bretagne en tire un bon parti.

Voici la manière de fixer les mordants de fer et d'alumine pour les différents genres de fabrication auxquels on associe l'orange de chrome.

ARTICLE : **Noir d'aniline, rouge à l'acétate d'alumine et orange de chrome.**

Première oxydation.

Pour le noir d'aniline, en laissant les pièces pendant douze à dix-huit heures à l'étendage du noir avec 30 degrés d'humidité et 36 degrés de chaleur au psychromètre.

Deuxième fixation.

Pour le rouge, aux étendages des mordants avec 32 degrés d'humidité et 35 degrés de chaleur.

Premier dégommage.

On passe les pièces au large dans une cuve à roulettes contenant :

Sulfate de soude à 30° Baumé.....	2,000 litres.
Craie.....	50 kilogrammes.

Les pièces restent une minute et demie dans ce bain chauffé à une température de 60° centigrades.

Lavage au clapot-traquet.

Deuxième dégommage.

Eau.....	600 litres.
Silicate de soude à 20° Baumé.....	4 —

Ce dégommage se fait en boyaux dans un bac ordinaire pendant une demi-heure à une température de 55° centigrades.

Premier chromage.

Pour six pièces de 100 mètres, on met dans un bac ordinaire :

Eau.....	600 litres.
Bichromate de potasse.....	1 1/2 à 2 kilogrammes.
Craie.....	1 1/2 à 2 kilogrammes.

(1) Voir numéro de mai, page 488, et numéro de juin, p. 528.

On prend plus ou moins de bichromate de potasse, suivant les dessins plus ou moins chargés, et on passe les pièces une demi-heure dans ce bain à une température de 50° centigrades.

Lavage au clapot-traquet.

Arrivées à ce point, les pièces sont bonnes pour être teintes.

ARTICLES : **Noir d'aniline, violet et orange de chrome, Noir d'aniline, violet, rouge et orange de chrome.**

L'oxydation aux étendages se fait comme pour le genre ci-dessus : noir d'aniline, rouge et orange de chrome.

Après l'oxydation, on passe à froid les pièces, par une cuve à roulettes, dans le bain suivant :

Eau	3500 litres.
Silicate de soude à 20° Baumé	500 —
Ammoniaque liquide	125 —

Ce bain est renouvelé tous les trois mois en décantant le liquide clair qui doit resservir ; en le renouvelant, on jette les impuretés qui se déposent au fond de la cuve qu'on nettoie bien.

Au sortir de cette cuve, les pièces passent immédiatement par une autre cuve à roulettes contenant :

Eau	600 litres,
Silicate de soude à 20° Baumé	4 —

On chauffe ce bain à 55° centigrades.

Derrière ces deux cuves se trouve une troisième cuve à roulettes contenant de l'eau chauffée à 65° centigrades.

Au sortir de cette cuve, on donne un passage au clapot-traquet et on dégomme une seconde fois en boyaux, dans un bac ordinaire, pendant vingt minutes à 55° centigrades, en prenant :

Eau	600 litres.
Silicate de soude à 20° Baumé	4 —

Lavage au clapot-traquet.

Premier chromage.

En prenant pour six pièces de 100 mètres :

Eau	800 litres.
Bichromate de potasse	2 kilogrammes.
Craie	2 —

On varie la proportion de bichromate de potasse selon les dessins plus ou moins chargés en orange de chrome.

On passe les pièces une demi-heure dans ce bain, à une température de 50° centigrades, en se servant d'un bac ordinaire.

Arrivées à ce point, les pièces sont bonnes pour être teintes ; cependant, avant de teindre, on donne quelquefois un troisième dégommage dans les mêmes proportions que le second dégommage ci-dessus.

Lavage au clapot-traquet.

ARTICLE : **Noir, rouge, puce, violet, jaune de chrome, bleu et vert solides à l'indigo, pour être teint en garancine, en fleur ou en alizarine.**

L'oxydation des mordants de fer et la fixation des mordants d'alumine se fait en passant les pièces par la chambre à oxyder continue, le psychromètre marquant 90° Fahrenheit d'humidité et 95° Fahrenheit de chaleur.

Les pièces restent environ quinze minutes à passer dans la chambre à oxyder.

La composition réductrice du bleu et du vert est telle que cette oxydation, suffisante pour les mordants de fer et d'alumine, n'a aucune influence sur le bleu et sur le vert d'indigo.

Immédiatement après le passage dans la chambre à oxyder, on procède au dégommage des pièces.

Bousage alcalin fixant l'oxyde de plomb pour le jaune de chrome et les bleus et verts à l'indigo sans nuire aux mordants d'alumine et de fer.

On met, dans une cuve à roulettes assez grande pour que les pièces mettent dix minutes à y passer :

Dissolution de sel de soude à 18 degrés Twaddle (en volume).....	2 parties.
Bouse de vache (en volume).....	1 —

Mélangez.

On laisse la bouse de vache et la dissolution de sel de soude à 18° Twaddle en contact pendant vingt-quatre heures, ce qui est absolument nécessaire, car si l'on voulait y passer les pièces de suite, après avoir fait le mélange, la soude dissoudrait complétement l'alumine qui se trouve fixée sur les pièces et on n'obtiendrait pas de rouge.

Après ce premier bousage, qui se fait à froid, on passe au clapot-traquet et on donne un dégommage en boyaux pendant vingt-cinq à trente minutes dans un bac ordinaire à une température de 120° Fahrenheit.

Ce deuxième bousage se fait avec de la bouse de vache en prenant pour :

Eau.....	120 gallons.
Bouse de vache.....	6 livres.
Craie.....	2 —

Lavage au clapot-traquet.

Premier chromage.

Pour vingt pièces de 30 yards :

Eau.....	160 gallons.
Bichromate de potasse.....	3 livres.
Craie.....	3 —

La proportion de bichromate de potasse varie suivant les dessins.

Ce premier chromage se fait à une température de 120° Fahrenheit pendant trois quarts d'heure.

Arrivées à ce point, on doit procéder immédiatement à la teinture des pièces.

Comme le bleu à l'hydrosulfite de soude de MM. Schutzenberger et F. de Lalande (1) se fixe sur le coton sans aucun passage alcalin, ce bleu conviendrait beaucoup pour ce genre de fabrication parce qu'il ne changerait pas les procédés usuels ; le vert pourrait se faire en ajoutant au bleu un plombate alcalin, et cette fabrication ainsi exécutée serait plus simple et moins coûteuse que le procédé anglais.

De plus, elle aurait l'avantage, les couleurs renfermant un grand excès d'hydrosulfite de soude, d'une grande action réductrice, de donner des bleus et des verts plus réguliers, l'oxydation pour fixer les mordants de fer et d'alumine n'étant pas préjudiciable aux couleurs à l'hydrosulfite de soude.

En un mot, on aurait, pour cette fabrication, l'association de couleurs exigeant la même fixation et, par conséquent, les mêmes manutentions, ce qui n'a pas lieu pour le procédé anglais employant des bleus et des verts qui ne supportent pas bien l'oxydation, pour la fixation régulière et parfaite des mordants de fer et d'alumine.

Depuis la découverte de l'extrait de garance et de l'alizarine artificielle pouvant donner des couleurs bon teint et vives par le vaporisage, les imprimeurs ont remplacé beaucoup d'articles qu'ils faisaient par teinture en imprimant la matière colorante mélangée avec les mordants et les fixant par la vapeur d'eau ; cette manière de procéder est plus simple, plus économique pour les articles qu'on était obligé de rentrer à la planche, et présente, pour bien des genres, moins d'inconvénients que les procédés par teinture.

Elle a, en outre, l'avantage de permettre d'associer aux couleurs garances les bleus, les verts, le jaune et l'orange de chrome, les nuances modes et, en général, toutes les couleurs vapeurs qu'on était obligé, avant la découverte de l'extrait de garance et de l'alizarine artificielle, de rentrer à la planche après la teinture et les avivages, tandis que maintenant on

(1) Voir *Moniteur scientifique*, livr. 379, juillet 1873.

imprime toutes les couleurs à la fois, ce qui permet de varier beaucoup plus les genres et d'obtenir des articles nouveaux et des impressions d'une beauté remarquable.

De plus, pour les procédés de teinture, il arrive que, malgré tous les soins donnés au blanchiment des pièces, on obtient des taches qui proviennent des impuretés que le blanchiment n'a pas enlevées et qu'on ne peut pas faire disparaître même par les savonnages, les acidages et les chlorages les plus énergiques.

Cet inconvénient ne se présente pas par le fixage à la vapeur des couleurs à l'extrait de garance, à l'alizarine artificielle et autres matières colorantes.

Ayant indiqué que l'humidité est indispensable pour la fixation des mordants de fer et d'alumine sur les tissus de coton, je continuerai l'étude de cet agent si nécessaire dans l'impression des tissus, et sans lequel une bonne fixation et une parfaite combinaison des couleurs avec le coton, la laine et la soie ne sont pas possibles aussi bien pour le vaporisage que pour la fixation des mordants de fer et d'alumine pour les étendages.

Donc, dès le début, en préparant les couleurs vapeurs, le fabricant est obligé de prendre en considération cet agent si puissant pour arriver à une bonne combinaison avec la fibre et obtenir des couleurs unies, vives et régulières.

A cet effet, il ajoute aux couleurs vapeur qu'il prépare des agents dont l'hygroscopicité joue, avec le concours de la vapeur d'eau, un grand rôle dans la parfaite combinaison avec le tissu de la matière colorante mélangée de mordants.

Ici, le même raisonnement est applicable que pour l'explication de l'action de l'humidité pour la fixation des mordants de fer et d'alumine par les étendages humides, c'est-à-dire que la substance hygroscopique ou les sels déliquescents qu'on ajoute aux couleurs, ou l'humectage par les étendages ou par d'autres moyens ramollissant l'épaississent, favorisent par là, la combinaison du mordant et de la matière colorante avec le tissu et, par suite, son oxydation.

Une preuve que ce raisonnement est exact, c'est que lorsqu'on supprime les agents hygroscopiques dans les couleurs, ou l'humectage, on obtient de mauvais résultats, tandis qu'avec les mêmes couleurs et proportions, et la même manière d'opérer, une certaine proportion d'huile, de glycérine ou de sels déliquescents les rendront bonnes.

Le chimiste doit avoir une grande habitude du vaporisage pour doser avec succès la quantité d'humidité pour l'humectage des pièces et la proportion d'agents hygroscopiques qu'il ajoute aux couleurs.

Lorsque le temps est chaud et sec, lorsqu'il est froid et sec, lorsque l'air est agité par des vents secs, il faut augmenter l'humectage ou les proportions des corps hygroscopiques qu'on ajoute aux couleurs.

Dans les pays humides et par les temps humides, il faut, au contraire, diminuer dans les couleurs la quantité des substances qui attirent l'humidité de l'air et supprimer l'humectage.

Les agents hygroscopiques qu'on ajoute aux couleurs vapeurs sont :

La glycérine, sans laquelle il est impossible de bien fabriquer au rouleau la chaîne coton, le sel ammoniac, le nitrate d'ammoniaque, les acétates alcalins, l'acétate et le nitrate de chaux, le mélange d'huiles avec la couleur, etc., etc.

Le vaporisage des couleurs est une opération qu'on exécute, avec succès, de différentes manières, selon le pays et quelquefois aussi selon les fabriques.

Généralement, le chimiste compose ses couleurs pour le vaporisage qui existe dans la maison.

Il arrive souvent qu'une couleur réussira parfaitement bien, par exemple, en Angleterre, et ne sera pas bonne avec le vaporisage employé en France, et *vice versâ*.

Il arrive même que des couleurs, très-bonnes dans certaines maisons vaporisant d'une certaine manière, donneront de mauvais résultats dans d'autres maisons dont le vaporisage ne diffère cependant pas beaucoup.

Il arrive aussi que, dans la même maison, le vaporisage donnera, pendant certaines saisons, de bons résultats et de mauvais dans d'autres saisons, quoique le chimiste n'aie pas fait de changements dans la composition des couleurs.

Ainsi que je l'ai expliqué, cela tient au plus ou moins d'humidité qui se trouve dans les pièces et aussi à la pression plus ou moins forte à laquelle on vaporise.

Vous entendrez quelquefois des fabricants dire :

« Le vaporisage à haute pression (4 atmosphères) ne vaut rien ; il ne faut pas de pression du tout. »

Un autre vous dira que le vaporisage à la colonne est mauvais ; il trouvera les vapeurs trop sèches et dira :

« Ce qu'il y a de mieux, c'est de faire bouillir l'eau au moyen d'un barbotteur dans le fond de la cuve à fixer, car le vaporisage est une teinture sèche ; il faut donc se servir de vapeurs molles. »

« Teinture sèche », cela sent l'hydrophobie ; il est évident que l'inventeur de cette expression a dû être malade.

Le fabricant anglais prétendra que lorsque vous ne vaporisez pas à une pression d'au moins 1 atmosphère dans la cuve, vous n'obtiendrez rien de bon.

L'imprimeur allemand, qui nous emprunte nos chimistes, nos dessinateurs, copie nos dessins, notre fabrication, nos procédés et nos machines, vous dira :

« Il faut vaporiser comme en France. »

Il est bien entendu qu'en disant « imprimeur allemand », je ne veux pas parler de l'Alsace, vaillante province, d'origine toute gauloise, qui nous a été provisoirement ravie par un accident.

Cette belle province, remarquable par sa grande activité et son génie, a contribué plus que tout autre pays à la perfection de l'industrie de l'impression.

En général, les fabricants trouvent le vaporisage qu'ils emploient le meilleur.

Ils ont raison, parce qu'ayant spécialement étudié et composé leurs couleurs pour leur propre vaporisage, ils n'obtiendraient pas d'aussi bons résultats par un autre système.

Je me contenterai de décrire sommairement les différents systèmes de vaporisage employés en Angleterre et en France, en indiquant, aussi bien que mes faibles moyens me le permettront, les avantages et les inconvénients de chaque système pour les principaux genres de fabrication. Ceci fera le sujet d'un article qui paraîtra dans un des prochains numéros du *Moniteur scientifique*. A. Schultz.

Au moment de finir cet article, je m'aperçois que j'ai oublié de dire une chose bien simple, mais peu connue et très-importante pour les fabricants qui n'ont pas à leur disposition les bâtiments nécessaires pour installer les nombreuses et dispendieuses cuves à roulettes pour dégommer au large, chromer et une foule d'autres passages que réclament les différents genres de fabrication et surtout les articles nouveaux.

Voici la chose :

Lorsque le fabricant n'a pas à sa disposition un nombre suffisant de cuves à roulettes pour y passer les pièces au large, il peut, sans crainte de mauvais résultats, doubler les pièces, c'est-à-dire enrouler les pièces l'une sur l'autre, de manière à faire circuler deux pièces au lieu d'une seule, en ayant soin que les envers des pièces se touchent.

La marchandise, ainsi doublée, passe au large dans les différents bains de dégommage et autres.

Le fabricant économise, de cette manière, de la main-d'œuvre, de la vapeur et la grande dépense de bâtiments et de cuves.

Au sortir des cuves à roulettes, il est facile, pour les passages subséquents, de séparer les pièces au moyen de tourniquets. A. S.

Explication du plan de l'appareil à oxydation continue employé par MM. Butterworth et Brooks.

L'échelle est à $^1/_4$ de pouce pour un pied ou au 48e (mesure anglaise) (1).

(1) Le pouce anglais répond à 0m.025 ; le pied anglais à 0m.304. 95 degrés de chaleur Fahrenheit répondent à 35 degrés de chaleur centigrade. Chaque degré de chaleur centigrade répond à 1°.8 Fahrenheit. Le 0 centigrade répond à 32 degrés Fahrenheit.

D'après cette échelle, la chambre a environ 6m.096 de hauteur, 5m.376 de largeur, et 18m.960 de longueur.

La vapeur sort par les ouvertures A, pas plus fortement que la vapeur d'une chaudière qui bout; on règle cette vapeur au moyen d'un robinet.

Autour des parois de la chambre à oxyder, il y a des tuyaux de fonte chauffés à la vapeur, qui ne sont pas indiqués sur le dessin et qui servent à chauffer la chambre à la température voulue pour éviter la condensation de la vapeur d'eau.

Les roulettes sont en fer-blanc et d'un diamètre de 10 pouces.

Dans le haut de la chambre, il y a six cheminées qui servent pour la ventilation et pour la sortie de l'acide acétique qui se dégage des pièces.

Les pièces dont les dessins sont chargés restent quinze minutes et les pièces dont les dessins sont légers dix minutes dans la chambre, le psychromètre marquant 95° Fahrenheit de chaleur et 90° Fahrenheit d'humidité.

Après le passage dans la chambre à oxyder continue, on laisse les pièces en tas pendant douze heures (sauf les articles résiste et rongeants qu'on ne met pas dans la chambre pour éviter le rappliquage et les taches) dans une chambre qui contient autant d'humidité et de chaleur que la chambre d'oxydation continue.

Les murs, le plafond et toutes les parois de la chambre sont en bois et doubles.

Afin d'éviter le contact de l'air extérieur, et pour faciliter le règlement de l'humidité et de la chaleur, on se sert de doubles fenêtres qui permettent, en cas d'accident, de voir bien clair dans l'intérieur de la chambre, dans laquelle on peut circuler facilement.

Plus la différence entre l'hygromètre et le thermomètre est grande, plus l'air est sec; dans ce cas, l'évaporation étant très-forte, il y a production de froid; en d'autres termes, l'eau, pour s'évaporer, absorbe le calorique ambiant.

Si ces renseignements ne devaient pas suffire, l'auteur de l'article s'empressera de répondre aux questions, ainsi qu'à tout ce qui a rapport à la fixation des mordants de fer et d'alumine sur les tissus de coton. — S'adresser au bureau du Journal.

DE LA TEINTURE DES MORDANTS DE FER ET D'ALUMINE EN ALIZARINE ARTIFICIELLE.

Les mordants de fer et d'alumine, les cachous et le chromate de plomb étant fixés sur le coton par les procédés que j'ai indiqués dans les livraisons 389, 390 et 391 (mai, juin et dans ce numéro), on procède à la teinture des pièces.

Le rendement de l'alizarine, à 10 pour 100 de matière colorante pure, est de 24 fois celui de la garance, 12 fois celui de la fleur et 6 fois celui de la garancine.

Donc, 124 grammes d'alizarine artificielle, à 15 pour 100, rendent en teinture autant que 4 kilogrammes garance palud, 2 kilogrammes fleurs, et 1 kilogramme garancine.

Il y a donc pour l'impression un grand avantage à remplacer la fleur par l'alizarine artificielle; le prix de l'alizarine de Gessert, à Francfort, étant de 16fr.50 le kilogramme: le prix de la fleur, 2fr.50 le kilogramme; le prix de la garancine, de 3 à 3fr.50, et le prix de la garance, de 0fr.45 à 0fr.55.

L'alizarine donne par teinture des nuances plus vives et plus transparentes que celles obtenues par vaporisage.

Le rouge pâle ou rose à l'alizarine, obtenu par le moyen du vaporisage, n'est jamais vif, tandis que les doubles roses à l'alizarine, obtenus par teinture, sont aussi beaux que ceux teints en fleur.

Il en est de même pour les violets alizarine, qui sont plus beaux par teinture que par vaporisage.

Lorsque le fabricant fait des genres qui l'obligent à employer le système du vaporisage (impression directe de la matière colorante), il associe, avec les rouges et violets à l'alizarine, du noir, du grenat, du bleu, du vert et autres couleurs.

Pendant l'impression, ces couleurs sont sujettes à se mêler et à ternir le rouge et le rose alizarine.

Il arrive alors que les couleurs qui contiennent du fer et du campêche (noir vapeur et autres) salissent pendant l'impression les rouges et roses alizarine.

Les doubliers dont on se sert plusieurs fois salissent également les couleurs.

Les premières pièces qu'on imprime sont toujours les plus belles, parce qu'alors les couleurs sont fraîches et n'ont pas eu le temps de se mélanger ; mais, à mesure qu'on imprime, ce mélange se fait plus ou moins et donne des irrégularités dans les résultats.

La couleur que l'imprimeur met de temps en temps dans la bassine, pour remplacer celle que l'impression emploie, corrige un peu l'action des mélanges et l'irrégularité qu'elle occasionne.

Il arrive aussi qu'après avoir imprimé pendant quelque temps, les couleurs sont tellement dénaturées par le mélange, pendant l'impression, qu'on ne peut plus s'en resservir.

Ces inconvénients n'ont pas lieu en imprimant les mordants et les teignant après l'oxydation et les dégommages.

Lorsqu'on imprime les mordants sans la matière colorante, les couleurs se mélangent aussi par l'impression, mais ce sont comme dans les doubles roses, les doubles violets, les noirs et violets, les puces et violets, des couleurs de même nature ; elles ne se nuisent pas et donnent par cela même des résultats plus réguliers que les mêmes couleurs alizarine obtenues par vaporisation et associées avec d'autres couleurs sujettes à les ternir.

Donc, les avantages de la teinture sont les suivants :

On obtient des couleurs plus belles, plus transparentes et mieux combinées avec les tissus, surtout les roses pâles, les rouges et les violets.

Les couleurs sont plus solides.

Il y a économie de matière colorante, ainsi que cela a lieu pour le campêche, le lima, la cochenille, le quercitron, le bois jaune, le fustel, la graine de Perse, le cachou, le sumac, et, en général, toutes les matières colorantes, y compris les couleurs d'aniline appliquées par teinture comparativement à l'application par le vaporisage.

Je dis qu'il y a économie pour toutes les matières colorantes en employant le système de la teinture, comparativement à celui du vaporisage, et j'ajoute que des essais comparatifs, que j'ai l'habitude de faire avec soin, ont confirmé la vérité de ce que j'avance.

Voici mon explication :

En employant le procédé par vaporisage, on est obligé de mêler les matières colorantes avec les mordants de fer et d'alumine, d'étain, d'oxyde de chrome et autres, et comme il y a toujours un excès de couleur sur les tissus, quels que soient la gravure et le système d'impression qu'on emploie, cet excès de matière colorante est perdu par les passages, les lavages et les battages qu'on donne aux pièces après le vaporisage.

Par le procédé par teinture, cette perte n'a pas lieu, car les mordants étant bien fixés sur les tissus épuisent complétement les bains de teinture.

Le procédé par teinture a encore un autre avantage dont on ne peut pas facilement tirer parti lorsqu'on fixe les couleurs par le vaporisage.

C'est de pouvoir, par les acidages, dégrader comme on veut les couleurs, lorsqu'elles deviennent trop foncées, ainsi que cela arrive quelquefois, et, le plus souvent, lorsque les mordants sont oxydés aux étendages.

Cet inconvénient a rarement lieu par l'oxydation instantanée.

Il n'en est pas de même des couleurs obtenues par vaporisage, qu'il est impossible de dégrader sans leur nuire et sans altérer les couleurs, quelquefois très-délicates, qu'on associe avec les couleurs à l'alizarine.

De ce que je viens de dire, je conclus :

Qu'il ne faut fixer les rouges alizarine à la vapeur que lorsqu'on ne peut pas faire autrement, c'est-à-dire que lorsqu'on est obligé d'associer des bleus, des verts, des jaunes, des oranges, des cachous, des gris, des modes et autres couleurs aux rouges et violets alizarine.

Ayant décrit les avantages et les inconvénients des deux manières de procéder pour fixer les couleurs alizarine sur les tissus de coton, j'indiquerai, ainsi que je l'ai dit, les procédés

à employer pour obtenir par teinture les rouges et violets alizarine dans les différents genres de fabrication.

Traitement pour la fabrication des doubles roses teints en alizarine.

TEINTURE.

Après le dégommage, on teint les pièces avec des échantillons de saturation.

Il faut avoir bien soin, pour faire les comparaisons, d'avoir à sa disposition de bons types de saturation.

En saturant trop en alizarine au lieu de rouge, on obtient du grenat, qu'on n'arrive pas à dégrader par l'acidage.

Saturer à point.

C'est là pour la teinture en alizarine la principale chose à observer pour la réussite des rouges teints avec cette nouvelle matière colorante.

En teignant en fleur ou en garance, il faut aussi éviter de trop saturer, mais cela n'a pas la même importance que pour l'alizarine, car si accidentellement on obtient avec la fleur des pièces trop foncées, on peut les ramener à la teinte et à la vivacité voulue par un acidage plus énergique.

En se servant d'alizarine, il est impossible de corriger le défaut d'une trop forte saturation du rouge ; avec l'acidage le plus fort, on ne peut pas arriver à ramener le rouge sursaturé à la vivacité qu'on demande.

La teinture en alizarine se fait en entrant à 20° centigrades dans le bain de teinture, en prenant pour 5 à 600 litres d'eau, pour cinq à six pièces de 100 mètres, la quantité d'alizarine nécessaire pour les dessins.

On ajoute de la craie au bain de teinture en proportion plus ou moins grande, suivant que l'eau est plus ou moins pure ; il faudra, par conséquent, moins de craie ou pas de craie pour une eau calcaire comme celle qu'emploient les imprimeurs de Rouen, tandis que, pour une eau qui est pure comme celle de Mulhouse, il en faudra 5 pour 100.

Les imprimeurs anglais ajoutent de l'acétate de chaux, simultanément avec de la craie, aux bains de teinture ; cette addition est brevetée par M. Duncan, à Manchester.

En France, on préfère se servir de craie seule.

Après avoir mis dans le bain de teinture la proportion voulue d'alizarine et de craie, on y entre six pièces de 100 mètres.

On teint en une demi-heure, à 50° centigrades.

Arrivé à ce point, on prend un échantillon des pièces, ainsi qu'une partie de l'échantillon de saturation, et on juge si la teinture est assez avancée pour sortir les pièces du bain de teinture.

Si, après avoir comparé à l'échantillon type, on trouve que la saturation convenable n'est pas encore faite, on laisse les pièces encore dans le bain de teinture en élevant la température jusqu'à 55 à 60° centigrades.

A cette température, toute la matière colorante doit être attirée, ce dont on peut se convaincre en prenant quelques litres du bain de teinture et en y teignant un échantillon dégommé.

Si l'échantillon dégommé attire sensiblement de la matière colorante, cela prouve qu'on a employé trop d'alizarine pour teindre les six pièces ; il faudrait alors, pour une autre teinture et pour les pièces de même dessin, diminuer la proportion d'alizarine.

La teinture étant faite, on refroidit les pièces en laissant écouler le bain de teinture ; on ouvre le robinet d'eau et on retire la marchandise de la cuve.

Après la teinture, il est important de bien laver les pièces au clapot ou avec toute autre machine.

Après la teinture des doubles roses, on donne aux pièces les savonnages et acidages nécessaires pour obtenir de belles couleurs et un beau blanc.

On opère pour les savonnages et les acidages de différentes manières, d'après la composition de l'eau avec laquelle on travaille.

Lorsque l'eau que le fabricant emploie est calcaire, il ne peut pas employer les mêmes procédés que lorsqu'il a à sa disposition de l'eau pure.

Afin de me faire bien comprendre, il est nécessaire que je dise quelques généralités sur les eaux calcaires.

On divise les eaux calcaires en deux espèces principales :

Les eaux calcaires bicarbonatées contiennent en dissolution du bicarbonate de chaux ; elles forment des précipités abondants avec l'acide oxalique, l'oxalate d'ammoniaque ; dissolvent mal et avec très-peu de rendement certaines matières colorantes, telles que la cochenille.

Les eaux calcaires bicarbonatées se troublent par l'ébullition et par l'exposition à l'air ou sous l'influence de l'eau de chaux.

Les eaux calcaires de la seconde espèce, dites séléniteuses, contiennent la plus grande partie de leur chaux à l'état de sulfate ; telles sont les eaux de certaines rivières qui sont quelquefois saturées de sulfate de chaux.

Elles ne se troublent pas par l'ébullition et forment des précipités abondants avec le carbonate de soude, l'oxalate d'ammoniaque, l'acide oxalique et le chlorure de baryum ; ce sont celles qui présentent le plus de difficultés pour la fabrication des toiles peintes, surtout lorsqu'elles sont saturées de sulfate de chaux.

De pareilles eaux peuvent être rendues propres au savonnage ; lorsqu'on y verse une dissolution de carbonate de soude, il se forme du carbonate de chaux insoluble et du sulfate de soude ; ce dernier sel, quoique soluble dans l'eau, n'est pas nuisible pour les savonnages. Cependant, lorsque l'eau est saturée de sulfate de chaux, il brunit les rouges par les lavages, après l'acidage et dans les savonnages suivants.

Certains fabricants corrigent les eaux bicarbonatées, comme celles de Normandie, en les traitant par l'eau de chaux jusqu'à entière précipitation du carbonate de chaux insoluble qui se forme ; dans ce cas, l'eau doit avoir, lorsque la précipitation a été bien faite, une très-légère réaction alcaline.

En Normandie, la précipitation du carbonate de chaux par l'eau de chaux se fait dans de grands réservoirs ; on laisse se déposer le carbonate de chaux neutre et insoluble, et on se sert de l'eau purifiée et éclaircie pour les savonnages.

J'ai employé ce procédé de purification en Autriche ; mais le chef de l'établissement ne voulait pas faire la dépense des réservoirs, qui sont coûteux, parce qu'il en faut plusieurs pour laisser se précipiter pendant vingt-quatre heures le carbonate de chaux d'un volume d'eau très-grand. Pour opérer plus économiquement, j'ai fait arriver dans un filtre la quantité d'eau de chaux nécessaire pour précipiter le bicarbonate de chaux dissous dans l'eau.

Le volume d'eau qui traverse le filtre doit pouvoir être réglé, ainsi que la quantité de dissolution d'eau de chaux.

Par cette méthode automatique, le carbonate de chaux précipité et insoluble est retenu par le filtre, ainsi que les impuretés organiques que l'eau renferme.

Ce procédé m'a rendu de bons services pendant ma direction ; on l'emploie encore aujourd'hui.

Lorsque l'eau que le chimiste emploie est calcaire, il ne peut pas employer pour les savonnages et acidages les mêmes procédés que lorsqu'il a à sa disposition de l'eau pure ; il doit avoir égard à l'oléate, au margarate et au stéarate de chaux, qui se forment par la réaction des eaux calcaires avec le savon et à la neutralisation de l'action de l'acidage par les bases terreuses des eaux.

Ainsi que nous l'avons vu, l'eau des rivières peut se diviser en trois espèces principales :

1° L'eau pure, dissolvant le savon sans grumeaux ;

2° L'eau calcaire bicarbonatée, précipitant le savon ;

3° L'eau séléniteuse, formant avec le savon des sels gras insolubles.

Pour chacune de ces eaux, on est obligé d'employer un procédé particulier de fabrication.

Ainsi, le fabricant qui a à sa disposition une des deux espèces d'eau calcaire que je viens de désigner ne réussirait pas en employant les savonnages et acidages de Mulhouse pour les roses et violets faits par teinture.

De même que le procédé employé pour l'eau calcaire bicarbonatée ne peut pas s'employer pour une eau séléniteuse.

Il faudra donc que j'indique pour la fabrication des roses et des violets trois procédés différents, suivant les eaux employées.

Le premier procédé sera pour l'*eau pure* d'Alsace ; le deuxième, pour l'eau calcaire bicarbonatée; le troisième procédé, pour une eau séléniteuse que j'ai employée pendant plusieurs années à Gand.

Je pourrais citer d'autres localités, en Allemagne, en Autriche et en Angleterre, où j'ai trouvé, en dirigeant des établissements d'impression, les mêmes différences qu'il y a entre les eaux de l'Alsace, de la Normandie et de Gand ; mais je me contente de ces trois exemples, que je crois suffisants, heureux si j'ai pu être utile à mes jeunes collègues, qui ont le désir de s'instruire en voyageant et en prenant la direction de fabriques à l'étranger.

Voici les trois procédés :

Le premier, à l'eau pure, est employé par la maison Dollfus, Mieg et Comp., à Mulhouse.

Savonnages, acidages et chlorages en employant de l'eau pure.

TRAITEMENT DE SIX PIÈCES DE 100 MÈTRES.

Premier savon.

Savon	3 kilogrammes.
Eau	800 litres.

Une demi-heure à 50° Réaumur.

Passage au traquet.

Deuxième savon.

Même bain que le premier savon, pendant trois quarts d'heure, à 50° Réaumur.

Passage au traquet.

Premier acidage.

Nitromuriate d'étain	1/2 kilogramme.
Savon	0k.750
Eau	800 litres.

On monte la température en vingt à trente minutes à 30° Réaumur.

On chauffe à la vapeur, avec précaution ; la température peut monter jusqu'à 40 degrés Réaumur.

La durée de l'acidage varie de vingt minutes à une demi-heure, souvent même une heure, suivant que le rose est dur et foncé.

Lavage au traquet.

Troisième savon.

Savon	3 kilogrammes.
Eau	800 litres.
Cristaux de soude	0k.250

Trois quarts d'heure au bouillon.

Lavage au traquet.

Second acidage.

Si le premier acidage n'a pas rendu les roses assez clairs et assez vifs, on acide de nouveau dans les mêmes conditions que la première fois en poussant, s'il le faut, la température jusqu'à 45° Réaumur.

Quatrième savon.

Eau	800 litres.
Savon	3 kilogrammes.
Cristaux de soude	0k.750

Trois quarts d'heure au bouillon.

Lavage au traquet.

Ballonnage.

On ballonne dans une chaudière en cuivre de la contenance d'environ 2,000 litres, en prenant :

Savon	0k.500
Cristaux de soude	0k.200

Par pièce de 100 mètres.

On introduit dans cette chaudière quinze à dix-huit pièces de 100 mètres.

A la rigueur, on peut mettre dans la chaudière un plus grand nombre de pièces, mais le résultat est inférieur.

On chauffe à une pression de $^1/_2$ atmosphère pendant six heures.

Lavage au traquet.

Chlorage.

Après avoir bien lavé les pièces, on les chlore légèrement dans un bac, à une température de 40 à 50° Réaumur, en prenant :

Eau	600 litres.
Hypochlorite de chaux à 8° Baumé	1 —

Lavage au traquet.

Il ne reste plus qu'à mettre au large et à sécher au tambour.

Savonnages et acidages de MM. Dollfus, Mieg et Comp., pour l'article rouge alizarine ou fleur, et noir d'aniline.

Après la teinture, on lave sur la rivière au traquet, puis à la roue à laver, quelquefois deux ou trois fois.

Lorsque les blancs sont chargés, on passe avant le savon une eau chauffée de 40 à 45° Réaumur, et on savonne comme pour les doubles roses ; seulement, le premier savon se donne à 55° Réaumur, au lieu de 50° Réaumur.

Premier acidage.

Nitromuriate d'étain	1 à 1 kilogramme 1/2.
Savon	1 kilogramme.

Pour six pièces de 100 mètres.

On entre à froid et on pousse la température jusqu'à 35 et 40° Réaumur au plus, suivant la saturation du rouge.

On lave dans une cuve, puis au traquet.

Troisième savon.

Comme pour les doubles roses, au bouillon.

Second acidage.

Se donne comme le premier avec des quantités moindres de nitromuriate d'étain, soit 500 grammes.

Si le rouge est très-foncé, on peut prendre jusqu'à 1 kilogramme de nitromuriate d'étain.

On ajoute au nitromuriate d'étain 1 kilogramme de savon pour l'acidage des six pièces.

Quatrième savon.

Comme le troisième savon.

Enfin on donne le dernier savon au bouillon en prenant le même bain que pour les savons précédents.

Lavage au clapot-traquet ou à la roue à laver.

Pour enlever le savon qui reste attaché aux pièces, on les passe en eau chaude.

Chlorage.

On chlore à la vapeur deux fois.

Eau	60 litres.
Hypochlorite de chaux à 8° Baumé	2 —

Savonnages et acidages des doubles roses en employant de l'eau calcaire bicarbonatée.

J'ai introduit ce procédé dans la fabrique d'impression de MM. Dessaint, Daliphare frères et Comp., à Radepont (près Rouen), que j'ai dirigée de 1859 à 1862.

TRAITEMENT DE DIX PIÈCES DE 100 MÈTRES.

Premier savon.

On met dans la cuve 800 litres d'eau, qu'on fait bouillir; le bicarbonate de chaux devient alors insoluble et trouble l'eau.

On ajoute à l'eau bouillante :

Cristaux de soude.....	0k.500

et on fait encore bouillir dix minutes.

Le carbonate de chaux devenu insoluble vient alors surnager à la surface de l'eau; on l'écume soigneusement et on ajoute :

Savon.....	2k.500

On savonne trois quarts d'heure à 50° Réaumur.

Quatre battes au clapot.

Deuxième savon.

Comme le premier savon, une heure à 50° Réaumur.

Quatre battes au clapot.

Acidage.

Nitromuriate d'étain.....	2k.500
Eau.....	800 litres.

On entre à froid dans le bain d'acidage et on y reste jusqu'à ce que les nuances des rouges aient la vivacité voulue, ce qu'on est obligé de voir par le jugement de la vue.

Il y a des pièces qu'on sort du bain d'acidage au bout de vingt à trente minutes, à environ 40 à 45° Réaumur, et d'autres qu'il est nécessaire d'acider jusqu'à une heure, de 50 à 60° Réaumur, et aussi plus longtemps.

Il faut surtout faire attention au rouge foncé et laisser les pièces dans le bain d'acidage jusqu'à ce qu'il ait la vivacité et la transparence voulues.

La personne qui soigne l'acidage ne doit pas quitter la cuve et examiner souvent les pièces l'une après l'autre, afin de ne pas les acider ni trop ni trop peu.

Le chimiste ou le contre-maître qui surveille l'acidage doit avoir une grande habitude de cette opération, qui, lorsqu'elle est bien faite, donnera des pièces parfaitement régulières qu'il n'est pas nécessaire de retoucher par un second acidage, ainsi que cela se fait à Mulhouse, où la marchandise est mieux payée qu'ailleurs et où l'on n'est pas sévère pour l'économie, ce qu'il est facile de voir en comparant ce procédé à celui de MM. Dollfus, Mieg et Comp.

Après l'acidage, on donne aux pièces quatre battes au clapot.

Troisième savon.

Comme le premier savon, une heure au bouillon.

Cinq battes au clapot.

Ballonnage (toujours pour 10 pièces).

Savon.....	3 kilogrammes.
Cristaux de soude.....	0k.500

En augmentant la proportion de cristaux de soude, on obtient des roses plus bleuâtres.

Le ballonnage se fait pendant deux heures dans une chaudière close, à une pression de $^1/_2$ atmosphère.

Cinq battes au clapot et séchage.

Préparation du nitromuriate d'étain servant à l'acidage des doubles roses.

Acide nitrique à 36° Baumé.....	5 kilogrammes.

Y projeter peu à peu :

Sel d'étain.....	4 kilogrammes.

Procédé de savonnages et d'acidages des doubles roses, en se servant d'eau séléniteuse, employé chez M. Voortman, imprimeur et filateur à Gand.

TRAITEMENT DE DIX PIÈCES DE 100 MÈTRES.

Premier savon.

Comme le premier savon pour l'eau bicarbonatée, en ayant bien soin d'observer les mêmes précautions.

Deuxième savon.

Comme le premier savon.

Acidages.

On prend les mêmes proportions de nitromuriate d'étain que pour l'acidage avec l'eau calcaire bicarbonatée.

L'eau de l'établissement de M. Voortman, à Gand, que j'ai dirigé pendant trois ans, est fortement séléniteuse et un peu ferrugineuse, et contient en outre des matières organiques.

En lavant les pièces roses après l'acidage, la chaux de l'eau neutralisait complétement l'action de l'acide.

Pour obvier à ce grave inconvénient, le désespoir de tous les chimistes, qui, avant moi, avaient dirigé cet établissement, j'ai, après l'acidage, rincé les pièces dans de l'eau de condensation de la machine à vapeur, puis, en me gardant bien de mettre les pièces en contact avec l'eau de la rivière, j'ai donné le *troisième savonnage*, en prenant :

Eau de condensation.....	800 litres.
Savon.....	2 kilogrammes 1/2.

Une heure au bouillon.

Lavage au clapot.

Pour finir les pièces, je donnais un ballonnage comme pour l'eau calcaire bicarbonatée en employant, au lieu d'eau de la rivière, de l'eau de condensation.

Lavage au clapot et séchage.

L'eau séléniteuse et un peu ferrugineuse de Gand ne me permettait pas d'employer aucun des procédés dont je faisais usage ailleurs.

Lorsqu'on mettait un poisson bien portant dans cette eau, il mourait en peu de temps.

Le malheureux chimiste qui m'a remplacé dans la fabrique d'impression de M. Voortman est mort pendant sa direction; on m'a dit que les ennuis que lui a occasionnés l'eau séléniteuse ont beaucoup contribué à abréger ses jours. Cela ne m'a pas étonné.

Teinture des violets en alizarine.

La teinture du violet se fait en une heure et demie à deux heures, en entrant les pièces dans le bain de teinture à 25° centigrades et en les sortant à 80° centigrades.

Les violets et puce, les violets et noirs d'aniline se teignent comme les violets à une couleur ; il n'y a pas pour la saturation des mordants les mêmes précautions à prendre que pour la teinture des doubles roses en alizarine.

Lorsqu'on associe du rouge aux violets, les mêmes précautions que pour la teinture du rouge en alizarine sont à observer relativement à la saturation qui doit être faite à point.

Lorsque cela est nécessaire, on ajoute de la craie au bain de teinture.

Il faut éviter de teindre au bouillon, parce que le blanc des pièces se chargerait trop et aussi parce que cela n'est pas nécessaire pour épuiser toute la matière colorante de l'alizarine.

Pour les genres puce et violet, et puce, violet et rouge, on teint avantageusement avec un mélange d'alizarine et de garancine.

Après la teinture, on lave énergiquement les pièces au clapot et on les finit en leur donnant les passages suivants :

Premier passage en son.

On fait bouillir 15 à 20 kilogrammes de son avec 1000 litres d'eau et on y passe trois pièces au bouillon pendant dix minutes.

Un passage plus prolongé serait nuisible au blanc des pièces.

Après avoir passé trois pièces dans le bain de son, il ne peut plus resservir.

Deuxième passage en son.

Si le blanc des pièces n'était pas parfait, on donnerait un second passage en son dans les mêmes proportions que le premier, en ayant soin de sortir les pièces du bain aussitôt qu'il rougit, c'est-à-dire au bout d'un passage de cinq à dix minutes au bouillon.

Pour des blancs qui sont mauvais, on ajoute au bain de son, lorsque l'eau de l'usine est pure :

Savon.....	500 grammes.
Cristaux de soude.....	500 —

et on exécute les passages avec les précautions indiquées ci-dessus.

On finit aussi le genre violet après la teinture en alizarine par des passages en savon ; ils se donneront, comme pour la fabrication des roses, en observant les mêmes précautions lorsqu'on se sert d'eaux calcaires.

Il faut faire bien attention de graduer, pour l'impression, le mordant de fer pour les violets alizarine, d'après la gravure et l'humidité des pièces blanches, de manière que le violet ne devienne pas trop foncé, car il est impossible de le dégrader par les acides et par le chlorure de chaux, ces agents leur donnant une teinte grise.

Il en est de même des violets alizarine obtenus par vaporisage ; les acides et le chlore les rendent gris et les passages en savon ne les dégradant pas assez.

Il faut donc obtenir de suite, par teinture et par vaporisage, le violet tel qu'il doit être, plutôt trop pâle que trop foncé, et pour cela il faut prendre bien des précautions ; le système qui donnerait le plus de régularité est l'oxydation déliquescente instantanée dont les fabricants n'ont pas encore eu l'occasion d'apprécier la valeur.

L'alizarine artificielle, qui diminue continuellement de prix par la concurrence et par les progrès continuels que les fabricants parviennent à introduire dans sa préparation, atteindra probablement un prix qui lui permettra de lutter avec la garancine, dont on emploie de grandes quantités.

Plusieurs fabricants ajoutent du sang au bain de teinture alizarine ; ils obtiennent par là un meilleur blanc.

Cette addition est empruntée à la fabrication du rouge d'Andrinople, où elle joue un tout autre rôle.

Je viens d'apprendre que, depuis très-peu de temps, on est arrivé à faire par vaporisage les violets alizarine très-beaux ; j'en parlerai prochainement, lorsque l'occasion se présentera.

On m'assure que ce procédé est aussi économique que les violets obtenus par teinture et donne des résultats tout aussi beaux. J'en doute et je ne me prononcerai que lorsque j'aurai fait les essais comparatifs.

Pour compléter les nombreux emplois que la découverte importante de l'alizarine a introduits en peu de temps dans l'industrie, il est nécessaire que je parle de la fabrication du rouge d'Andrinople.

On fait remonter à la plus haute antiquité la connaissance des procédés pour obtenir ce rouge ; ils étaient connus et pratiqués par les Indiens et les Levantins. Ces derniers ont fourni longtemps les tissus et cotons rouges au commerce européen ; de là les noms de rouge turc et rouge d'Andrinople par lesquels on les désigne encore aujourd'hui.

Le rouge d'Andrinople résiste mieux à l'action de la lumière, du chlore, des acides, du savon et des alcalis, que n'importe quelle autre couleur.

Pendant longtemps, les procédés dont on faisait usage dans le Levant nous furent inconnus et les premiers essais que l'on fit en France ne donnèrent aucun résultat satisfaisant.

Vers le milieu du siècle dernier, des ouvriers grecs furent appelés en Normandie pour y pratiquer la teinture du coton en rouge turc. A la même époque, le midi de la France commençait à s'occuper de cette branche d'industrie avec le concours de quelques teinturiers du Levant.

La Normandie et la Provence ont conservé longtemps le monopole de cette industrie en France ; mais l'Alsace est venue à son tour prendre sa part d'une fabrication très-importante dans cette province au moment où l'industrie de l'impression y a pris naissance.

Mais tandis qu'on employait ce procédé, dans les premiers temps de son introduction en

France, d'une manière mystérieuse, quelques ouvrages commençaient à initier les teinturiers et les imprimeurs aux détails de cette fabrication.

Pallas, dans le *Journal de Pétersbourg*, année 1776, nous apprend que les Arméniens teignaient en rouge turc en faisant usage d'huile de certains poissons. Après plusieurs immersions dans le bain huileux mêlé de soude, et des dessiccations répétées après chaque immersion, on passe l'étoffe dans un bain astringent auquel on ajoute un peu d'alun, puis on la teint dans un bain de garance, à laquelle on ajoute du sang de veau; on la fait digérer pendant vingt-quatre heures environ dans une solution de soude.

Tel est en partie le procédé que l'on emploie encore aujourd'hui.

Le gouvernement fit publier, en 1765, une instruction portant pour titre : *Mémoire sur le procédé de teinture du rouge incarnat d'Andrinople sur le coton filé*, dont on trouve une description dans le Traité de Le Pileur d'Apligny.

Enfin, Chaptal publia son *Traité de la teinture du coton en rouge*, où se trouvent décrites les opérations qu'il avait eu l'occasion de pratiquer en grand.

Emploi de l'alizarine pour la teinture en rouge d'Andrinople.

Voici le procédé que j'ai employé pendant les quelques années (1850 à 1854) que j'ai dirigé l'établissement de teinture et d'impression du rouge d'Andrinople et des Baticks de MM. Prévinaire et Comp., à Haarlem (Hollande).

Ce procédé est une imitation de celui de M. Steiner, à Manchester, qui fabrique depuis longtemps les plus beaux rouges.

On obtient de très-bons résultats sans être obligé d'exposer les pièces sur pré, opération longue et coûteuse par laquelle on déchire souvent les pièces et qu'il n'est pas possible d'employer avec succès en hiver.

Blanchiment.

Les pièces sont débouillies deux fois en sel de soude, chaque fois pendant dix-huit heures, en prenant, par kilogramme de tissu, 45 grammes de sel de soude.

1° Foularder les pièces avec de l'huile chauffée à 57° Réaumur;

2° Étendre quatre heures dans une chambre chauffée à 61° Réaumur.

Pour le foulardage, le rouleau inférieur doit être enveloppé d'une chemise, le rouleau supérieur non.

3° Foularder cinq fois dans le même bain en garnissant les deux rouleaux de chemises.

Après chaque foulardage, on étend les pièces dans une chambre chauffée à 61° Réaumur. Comme il y a cinq foulardages, il faudra étendre cinq fois les pièces.

4° Foularder en dissolution de potasse à 5° Baumé, chauffée à 26° Réaumur;

5° Foularder en potasse à 6° Baumé, chauffée à 26° Réaumur;

6° Foularder en potasse à 4° Baumé, chauffée à 26° Réaumur;

7° Foularder en potasse à 2° Baumé, chauffée à 26° Réaumur.

Après chaque passage en potasse, étendre quatre heures à la chambre chaude à une température de 57° Réaumur.

Passer les pièces dans une cuve, en potasse à 3° Baumé, chauffée à 33° Réaumur.

Extraire la liqueur et prendre garde que les pièces ne touchent l'eau froide.

Étendre quatre heures dans la chambre chaude à une température de 57° Réaumur.

Passer les pièces dans le bain suivant :

Eau.....	1500 litres.
Potasse.....	500 grammes.

Chauffant à 40° Réaumur, passer les pièces dans cette dissolution.

Lavage au clapot-traquet, sécher.

Foularder deux fois de suite en noix de galle à 7° Baumé.

Étendre douze heures dans les chambres chauffées à 35° Réaumur.

Foularder deux fois de suite dans la dissolution d'alun A.

Étendre douze heures à 35° Réaumur.

Préparation de la dissolution d'alun A.

Alun	1500 grammes.
Eau	4 litres.
Dissolution de potasse à 28° Baumé	3/8 —

Passer les pièces au large par la cuve à roulettes dans une dissolution de potasse à 6° Baumé et chauffée à 40° Réaumur.

Rincer pendant une demi-heure à l'eau chaude.

Arrivé à ce point, les pièces sont propres à la teinture, qui se fait, maintenant qu'on se sert d'alizarine, de la manière suivante :

Teinture des pièces huilées en alizarine.

Pour bien réussir, il faut peser, pour chaque teinture, chaque qualité de pièces.

Pour les pièces destinées à l'impression, on prend, en teignant en alizarine seule :

Pour 1 kilogramme de tissu :

Alizarine à 10 pour 100	de 60 à	65 grammes.
Sang de bœuf	600	—

On monte en trois heures au bouillon et on retire les pièces.

Pour les rouges destinés à rester unis, on augmente un peu les proportions d'alizarine et de sang de bœuf.

Passage au traquet.

En se servant d'un mélange d'alizarine et de garancine, ainsi que cela se fait beaucoup à Glasgow, où il y a beaucoup plus de fabricants de rouge d'Andrinople que dans tous les autres pays réunis, on prend :

Pour 1 kilogramme de tissu :

Alizarine à 10 pour 100	40	grammes.
Garancine	120	—
Sang de bœuf	600	—

On pousse la température peu à peu, en trois heures, au bouillon et on retire les pièces.

Six battes au clapot.

Pour les avivages, on opère de différentes manières pour préparer les bains, suivant qu'on a à sa disposition de l'eau pure, de l'eau calcaire bicarbonatée ou de l'eau séléniteuse.

Comme je n'ai jamais employé d'eau séléniteuse pour la fabrication des rouges d'Andrinople, je n'ai aucune expérience pour l'emploi d'une pareille eau pour les avivages ; je ne donnerai, par conséquent, que la manière d'aviver avec de l'eau pure et avec de l'eau bicarbonatée.

Avivage du rouge Andrinople en employant de l'eau pure.

Premier avivage.

On empile, dans une chaudière close, 55 à 60 kilogrammes de pièces.

On dissout pour une chaudière :

Sel de soude	3 kilogrammes 1/2.
Potasse	5 kilogrammes.
Cristaux de soude	7 —

La potasse rend généralement de meilleurs résultats par sa propriété à saponifier plus facilement.

Si les pièces sont bien huilées et bien teintes, on peut employer les alcalis mentionnés ci-dessus, qui se saponifient alors convenablement ; mais, dans le cas d'une saturation insuffisante, on ajoute, par chaudière, 2 à 3 kilogrammes de savon, surtout pour les pièces faibles.

On fait bouillir pendant six heures et on laisse refroidir.

Second avivage.

Réempiler les pièces et prendre, selon le degré de saturation, 8, 10 et 12 kilogrammes de savon :

Sur 12 kilogrammes de savon.....	1 kilogramme de sel d'étain.
— 10 — —	400 grammes de sel d'étain.
— 8 — —	350 — —

Lorsque les pièces sont bien saturées, on fait bouillir quatre heures; lorsqu'elles sont faibles, trois heures à trois heures et demie.

Pour avoir de bons unis, employer, de préférence, la potasse pour les avivages, ainsi que pour les croisés et les satinés.

Laver pendant quinze minutes aux roues.

Exposer sur pré, épingler, enlever à l'œil.

Après l'exposition sur pré, passer en eau chaude à 60° Réaumur.

Si les pièces sont encore grasses, passer à 20° Réaumur dans une dissolution de chlorure de chaux à $^1/_4$° Baumé.

Les andrinoples moyens ou clairs sont employés pour rentrure et pour les pièces destinées à être vendues comme unis, on prend toujours les plus belles pièces que produit la partie fabriquée.

Avivage du rouge Andrinople en employant l'eau calcaire bicarbonatée de MM. Prévinaire et Comp., à Harlem.

Premier avivage.

On fait bouillir, dans la chaudière en cuivre, 1000 litres d'eau ; on écume.

On ajoute 25 kilogrammes de cristaux de soude ; on fait bouillir et on écume encore le carbonate de chaux insoluble qui surnage.

On ajoute 1 kilogramme d'oléine.

On fait de nouveau bouillir ce mélange pendant un quart d'heure, après quoi on empile les pièces dans la chaudière, que l'on ferme à vis.

On les laisse bouillir dix heures.

Quatre battes au clapot.

Second avivage.

Les quarante-huit pièces pesant 100 kilogrammes ayant subi le premier avivage, on les fait bouillir pendant cinq heures avec :

Eau.....	100 litres.
Cristaux de soude.....	5 kilogrammes.

Faire bouillir, écumer et ajouter :

Oléine.....	7 kilogrammes.

On fait bouillir de nouveau pendant un quart d'heure pour former le savon et on ajoute la dissolution suivante :

Versés sur :	Eau bouillante.....	12 litres.
	Sel d'étain.....	900 grammes.
	Acide nitrique à 36° Baumé.....	3/4 litres.

Au sortir du second avivage, on rince les pièces dans de l'eau tiède, puis dans de l'eau froide.

Passer en chlorure de chaux à $^1/_4$° Baumé, pendant une heure, et exposition sur pré pendant douze heures ; au bout de ce temps, on retourne les pièces du côté qui a touché le gazon. La durée de l'exposition sur pré se règle selon l'éclat que l'on veut avoir, ce dont on s'assure au moyen d'un échantillon de comparaison.

Donner deux battes au clapot.

Passage à froid en :

Acide chlorhydrique.....	9 kilogrammes.
Sel d'étain.....	2 —

Ce bain pèse 2° Baumé avec l'eau qu'on y met.

Y passer les pièces pendant quinze minutes.

Après ce passage, on laisse les pièces en tas pendant trois quarts d'heure ; on essore et on sèche aux étendages à air.

Je finirai la fabrication du rouge d'Andrinople en indiquant un procédé d'huilage français employé par la fabrique de rouge d'Andrinople de Saint-Pierre (Bas-Rhin) :

Peser les pièces, les coudre et les enrouler par six coupes de 50 mètres.

Doser d'après 392 grammes d'huile par kilogramme de tissu.

L'huile est appliquée par quatre fois ou quatre passages ; il résulte qu'on en emploie chaque fois 92 à 93 kilogrammes.

On emploie de la bonne huile tournante.

Une partie de pièces, de 952 kilogrammes à 392 grammes par kilogramme, exige 373^{k}.184 d'huile pour les quatre passages, ou 92^{k}.296 pour un passage.

On prépare une dissolution de potasse de 3 à 3 $^{1}/_{4}$° Baumé pour y délayer l'huile.

Au printemps et en automne, le mélange d'huile et de potasse doit marquer 2 $^{1}/_{2}$ à 3° Baumé.

En été, ce mélange doit marquer 2° Baumé.

On met les 92 kilogrammes d'huile dans un grand baquet de 1^{m}.50 de haut et d'autant de circonférence ; on y ajoute 4 à 5 mesures d'eau à 40° Réaumur, et on y verse, en remuant constamment et vigoureusement, de la dissolution de potasse à 3° Baumé.

Après chaque huilage, on laisse les pièces enroulées pendant une heure, puis on les déroule en les laissant séjourner, la première fois, douze heures, ainsi que la deuxième, troisième et quatrième fois ; on les étend de suite à l'étendage pour être séchées quelque temps après.

Pour éviter les veillées, on n'étend généralement pas, ainsi qu'en hiver.

En été, lorsqu'on traite 2 parties ensemble, il vaut mieux étendre les pièces.

Pour sécher, monter la température, en sept à huit heures, à 45° Réaumur et pas au delà.

Pour les pièces dégraissées ne jamais dépasser la température de 40° Réaumur.

Pendant le séchage, on laisse ouverts les orifices supérieurs jusqu'à ce que les vapeurs principales se soient dégagées, puis on ferme et on arrête le chauffage.

De cette manière, les pièces restent encore quelque temps à une température de 20 à 30° Réaumur ; en hiver surtout, cette dernière précaution est de toute nécessité.

Au printemps et en été, lorsque les pièces ont été exposées sur pré, cela n'est pas nécessaire et un petit feu suffit.

Après les quatre huilages, on donne quatre dégraissages, souvent jusqu'à cinq pour des tissus épais.

On emploie, pour le premier dégraissage, le résidu du dernier huilage.

Dissolution de potasse pour dégraisser.

La première fois, à 2° Baumé.

La deuxième fois, à 1° $^{1}/_{2}$ Baumé.

La troisième fois, à 1° Baumé.

La quatrième fois, à $^{1}/_{2}$° Baumé.

Sécher après chaque dégraissage.

Mettre sur pré, autant que possible ; en été, enlever les pièces du pré dès qu'elles sont sèches.

Puis, immerger pendant une nuit en eau tiède, de 20 à 25° Réaumur, en empilant les pièces dans deux grands baquets.

Pendre à l'air, laver au moins une fois à la clapoteuse, ou aux roues à laver, de suite après le dégraissage ; sans cela, il se forme une croûte sur la pièce.

On lave souvent jusqu'à trois fois.

Sécher à chaud.

Engallage.

Pour 1 kilogramme de tissu, on emploie :

Noix de galle.....	80 grammes.
Savon.....	120 —

On fait une double décoction, de manière à employer de 4 à 5 litres de bain d'engallage par pièce.

Pour une partie de pièces, il faut environ 16 mesures de bain d'engallage.

Le bain d'engallage est maintenu constamment à une température de 40 à 45° Réaumur.

Laisser enroulé quelques heures ; dérouler et sécher à 36° Réaumur, au plus.

Alunage.

Pour 1 kilogramme de tissu, il faut :

Alun.....	115 grammes.

Peser les pièces.

Dissoudre l'alun à 50° Réaumur, et, sur :

Alun.....	5 kilogrammes.

employer pour saturer :

Potasse.....	1/2 kilogramme.
Craie.....	250 grammes.

Après la dissolution de l'alun, saturer peu à peu avec la potasse, en remuant ; puis, ajouter la craie.

Prendre le clair de la dissolution d'alun et passer les pièces à une température de 30 à 35° Réaumur.

Laisser enroulé douze heures; dérouler, sécher à 35° Réaumur et observer surtout que, pour le séchage, il faut monter la température peu à peu, en six à huit heures, au degré indiqué.

Passage en craie.

Eau.....	5600 litres.
Craie.....	6 kilogrammes.

Passer au large dans une cuve à roulettes.

Les pièces restent dix à quinze minutes dans le bain de craie.

Laver, essorer et sécher.

Après le passage en craie, on teint les pièces en alizarine et on les avive en employant les procédés que j'ai indiqués.

Je termine mon étude sur le rouge d'Andrinople en indiquant un procédé d'engallage économique, qui m'a donné de très-bons résultats.

Procédé d'engallage employé chez MM. Prévinaire et Comp.

Décoction de dividivi à 6° Baumé.....	2 parties.
Décoction de sumac à 6° Baumé.....	1 —

On passe au foulard huit fois les pièces dans ce bain, afin qu'elles s'imprègnent bien de la matière astringente.

Le passage se fait à une température de 35° Réaumur.

On fait sécher aussi vite que possible dans des étendages chauffés à 35° Réaumur.

Les tissus, en passant dans le bain d'engallage, l'affaiblissent toujours de 1° Baumé, de sorte que le bain ne pèse plus que 5° Baumé après le passage de quatre-vingt-seize pièces de 30 mètres.

Pour l'alunage, ajouter plus ou moins de sel de soude à la dissolution d'alun, pour neutraliser l'acide sulfurique et former de l'alun cubique qui se combine beaucoup mieux avec le coton huilé que l'alun ordinaire.

Je continuerai à parler de l'application des couleurs alizarine; je commencerai par l'étude si intéressante de la fixation des couleurs alizarine par le vaporisage. Si par là je puis encore être de quelque utilité aux progrès de l'industrie de l'impression, je me trouverai suffisamment récompensé.

Je ne suis pas partisan des allures mystérieuses qui sont très-souvent le secret de Polichinelle.

Je comprends que l'industriel qui, par son travail ou par une acquisition, est en possession d'une découverte ou d'un nouveau procédé, les tienne secrets et cherche à en tirer parti en l'exploitant le plus longtemps possible.

Mais les mystères dont s'entourent les fabricants cachottiers, avec les procédés des autres, n'empêchent pas la lumière de se faire et amènent quelquefois des situations qui prêtent à

rire. Ainsi, les successeurs de MM. Perkin et Sons, à Greenford-Green, m'ont offert tout récemment, par lettre, de me vendre mes propres procédés à l'arsénite d'alumine et glycérine arsenicale ; je remercie beaucoup MM. Perkin et Sons, et M. Brooks, pour leur offre amusante.

J'ai indiqué à MM. Perkin et Sons mon procédé de fixation à l'arsénite de glycérine en 1862 et 1863, époque à laquelle je faisais des essais chez MM. Renard frères et Franc, à Lyon, pour la préparation des couleurs d'aniline au moyen de la glycérine arsenicale.

Ayant trouvé, en 1862, que l'acide arsénieux se dissolvait dans la glycerine, et livré au commerce, au moyen de l'intermédiaire de MM. Renard frères et Franc, et de MM. Perkin et Sons, à Greenford-Green (près de Londres), de grandes quantités de couleurs préparées à l'arsénite de glycérine et d'alumine, je n'ai pas tardé à rencontrer, comme cela arrive bien souvent, un emprunteur.

Je crois que M. Alfred Paraf, à Manchester, n'a pas fait de grands efforts d'imagination pour prendre, le 19 juin 1866, sous le n° 1642, et le 17 août 1866, sous le n° 2115, deux brevets en Angleterre, le premier portant pour titre :

FIXING COLORING MATTERS ON TEXTILE FABRICS;

le second portant la dénomination éthérée :

APPLYING INORGANIC GLYCERIC ÉTHER.

Dans le premier brevet, M. Alfred Paraf raconte aux Anglais qu'il a observé que l'acide arsénieux se dissout dans la glycérine, et il propose cet agent, mêlé à l'acétate d'alumine, pour fixer les matières colorantes du goudron de houille.

M. Alfred Paraf s'étant probablement donné la peine de lire mon brevet n° 2107 du 24 juillet 1862 :

PREPARING DYES FROM COAL-TAR,

par lequel je revendique l'emploi des acides arsénieux, antimonieux et phosphoreux combinés avec l'alumine, l'oxyde de zinc et la magnésie, ainsi que tous les composés arsénieux, antimonieux et phosphoreux combinés avec les mêmes bases, s'est aperçu que son premier brevet n'avait aucune valeur et a pris son second brevet en revendiquant l'emploi de l'éther arsénieux de glycérine (*arsenious ether of glycerine*) pour fixer les couleurs solubles, spécialement les couleurs du goudron de houille et aussi comme sel à bouser.

Mais l'arsénite de glycérine, que j'employais depuis quatre ans, éthéré par M. Paraf, ne fixe pas les couleurs du goudron de houille.

Quant à employer la glycérine arsenicale pour le dégommage, cet agent est beaucoup trop coûteux pour cela ; c'est pourquoi le procédé breveté par M. Paraf a été éphémère, comme sa dénomination éthérée.

A. Schultz.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 25 mai. — M. le Secrétaire perpétuel informe l'Académie qu'il vient de recevoir l'avis officiel de la mort de M. Antoine-Marie-Rémy Chazallon, correspondant de l'Académie pour la section de géographie et navigation, décédé, à l'âge de soixante-six ans, à Desaignes (Ardèche), le 23 décembre 1872.

— Note sur le mouvement du pendule conique, en ayant égard à la résistance de l'air ; par M. H. Résal.

— Étude des radiations solaires (suite) ; par M. P. Desains.

— Études sur la transformation du fer en acier ; par M. Boussingault. — « De l'ensemble des observations, des analyses consignées dans mon Mémoire, il résulte un fait que je crois devoir faire ressortir : c'est que les aciers fondus, considérés comme de qualité supérieure, sont réellement constitués par du fer et du carbone. A mesure que leur qualité augmente, on voit le soufre diminuer, disparaître. Ils sont généralement exempts de phosphore, et le manganèse, comme le silicium, n'y entre que pour une proportion qui dépasse rarement $^1/_{1000}$. »

— Observations sur le spectre des comètes; par le Père Secchi. — Comme dans les précédentes comètes observées, la comète de M. Coggia a présenté le spectre du carbone.

— L'Académie procède à la nomination d'un correspondant pour la section de minéralogie, en remplacement de feu M. A. Sedgwick.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 44, M. N. de Kokscharow obtient 43 suffrages. Il y a un billet blanc.

— Une commission est nommée ensuite, au scrutin, pour préparer une liste de candidats à la place d'associé étranger, laissée vacante par la mort de M. Agassiz. Ceux des membres de l'Académie qui ont obtenu le plus de voix sont MM. Chasles, Élie de Beaumont, Morin, Chevreul, Claude Bernard, Milne-Edwards. M. Bertrand présidera la commission, comme étant président en exercice de l'Académie.

— Sur l'ébullioscope Vidal. Note de M. E. Malligand et de Mlle E. Brossard-Vidal, présentée par M. Desains. — Le sucre, les résines, les acides citrique et tartrique, n'altèrent pas le point d'ébullition de l'alcool dans lequel on les fait dissoudre. Cette observation, faite par feu M. l'abbé Brossard-Vidal, fut pour lui le point de départ d'une idée nouvelle qu'il exécuta en appliquant le point d'ébullition particulier à chaque mélange d'alcool et d'eau à la détermination de la richesse alcoolique des vins et autres liquides spiritueux; il imagina pour cela un instrument connu sous le nom d'*ébullioscope*. Son appareil a été perfectionné par MM. Jacquelain et E. Malligand.

— Sur une nouvelle espèce minérale de la province de Lérida; par M. X. Ducloux. — L'analyse quantitative de ce minerai, que l'auteur rapproche au point de vue de la composition de la selbite, a donné les résultats suivants sur 1 gramme :

Oxyde de cuivre	0.3950
Acide carbonique	0.2100
Oxyde d'argent	0.0118
Acide antimonique	0.4200
Chaux	Traces.
Total	1.0368

La formule $Sb^2O^5 + 4\left\{\begin{matrix}Cu\\Ag\end{matrix}\right\}OCO^2$ paraît représenter assez exactement cette composition.

— Des conditions de la persistance de la sensibilité dans le bout périphérique des nerfs sectionnés; par MM. Arloing et L. Tripier.

— Un grand nombre de mémoires destinés pour les prix arrivent à l'Académie et sont renvoyés aux diverses commissions.

— Sur l'addition des fonctions elliptiques; par M. E. Catalan.

— M. l'abbé Aoust répond aux observations de M. Serret sur sa dernière note.

— Du mouvement de l'air dans les tuyaux. Troisième note de M. Ch. Bontemps, présentée par M. Desains.

— Sur l'action de l'urée sulfurée et du bisulfure de carbone sur l'urée argentique. Note de M. J. Ponomareff, présentée par M. H. Sainte-Claire Deville.

— Recherches sur la germination; par MM. Dehérain et Ed. Landrin.

— De l'ammoniaque et du phénate d'ammoniaque dans le traitement du choléra et des maladies à ferments, à propos des piqûres de serpents; par M. le docteur Déclat. — *Conclusion :* « L'ammoniaque et la plupart des sels d'ammoniaque joignent à une action antifermentative celle de fluidifier le sang épaissi dans les maladies à ferments; mais, de toutes les combinaisons ammoniacales, l'association du gaz ammoniac et de l'acide phénique est le meilleur médicament connu jusqu'à ce jour pour combattre d'une manière efficace le choléra confirmé, surtout si on l'emploie des deux manières que j'ai indiquées : en boissons, à $^1/_2$ pour 100, et en injections sous-cutanées, de 100 gouttes chacune, et à la dose de 2 à 2 $^1/_2$ pour 100 au plus, ou en injection dans les veines; et, pour ces dernières injections (jusqu'à plus amples expériences), je crois que l'on devra se borner à injecter peu à peu une solution de $^1/_2$ pour 100 à 1 pour 100, comme je l'avais déjà indiqué dans mes plis cachetés de 1869 et 1870. »

Séance du 1er juin. — Sur le rôle que jouent dans un aimant la section moyenne,

les surfaces polaires et les armatures ; par M. J. Jamin. — L'auteur termine ainsi la description de ses expériences : « Après ces résultats, je considère comme suffisamment démontrés les trois points déjà énoncés : 1° c'est la section moyenne qui détermine la quantité de magnétisme ; 2° c'est la surface de l'aimant qui en règle la distribution.

Convenablement réglée, cette surface est saturée ; la tension y est maxima ; tout le magnétisme reste et elle en est remplie. Plus petite, elle est insuffisante et une portion de l'aimantation se perd ; plus grande, elle est vide et la tension trop faible. »

— Observations relatives aux études de M. Boussingault sur la transformation du fer en acier ; par M. Chevreul. — Les observations et le mémoire que le même M. Chevreul dépose sur le bureau, au nom de M. Cloez, et ayant pour titre : *Étude des produits formés par l'action de l'acide chlorhydrique sur la fonte et l'acier*, amènent une discussion où prennent part M. Boussingault, M. Dumas, M. Cahours et M. Pasteur.

Comme toujours, M. Chevreul fait preuve d'une mémoire et d'une lucidité d'esprit des plus remarquables.

— Étude des produits formés par l'action de l'acide chlorhydrique sur la fonte et l'acier ; par M. S. Cloez. — « A la fin du siècle dernier, le savant chimiste français Proust remarqua que le gaz combustible produit par l'action des acides sulfurique ou chlorhydrique sur quelques fontes et aciers est accompagné d'une espèce d'huile essentielle qui se condense, sous forme de gouttelettes, contre les parois du vase où se fait la réaction, et dans les parties de l'appareil, tubes ou récipients, en contact avec le gaz.

D'après Proust, le produit huileux ainsi formé n'est pas entraîné en totalité par le gaz hydrogène ; il en reste une portion notable dans le résidu noir charbonneux de l'action des acides sur la fonte. Pour extraire cette portion, il suffit de faire macérer le résidu dans l'alcool et d'ajouter de l'eau au liquide filtré ; le mélange blanchit et la matière huileuse s'en sépare complétement.

Tous les chimistes ont pu constater l'exactitude des faits observés par Proust. Cependant, la nature des produits qu'il a obtenus n'est pas encore parfaitement connue. M. Hahn a fait sur ce sujet un travail intéressant ; mais il reste beaucoup de points à élucider ou à vérifier. Les recherches dont j'ai l'honneur de soumettre les premiers résultats à l'Académie comprendront le sujet dans sa généralité ; mais je dois me borner aujourd'hui à indiquer la marche que j'ai suivie et à signaler quelques faits nouveaux que j'ai eu l'occasion d'observer.

J'ai employé, dans mes expériences, une belle fonte miroitante manganésifère, à larges facettes cristallines (*spiegel Eisen*), contenant environ 0.04 de carbone combiné, 0.06 de manganèse, une faible proportion de silicium, et, de plus, des traces de phosphore et de soufre. La fonte, réduite en fragments peu volumineux, a été traitée par de l'acide chlorhydrique étendu de deux fois son volume d'eau. L'action de l'acide à froid sur la fonte blanche est très-faible ; pour l'activer, je plonge le ballon contenant les matières réagissantes dans un bain-marie, chauffé de 75 à 90 degrés environ ; le dégagement se fait alors régulièrement et j'arrive à dissoudre journellement, dans un seul appareil, environ 600 grammes de fonte.

Le gaz formé passe successivement dans deux flacons tubulés contenant de l'eau froide ; il se rend ensuite dans une éprouvette à cascade remplie de fragments de ponce imprégnés de sulfate de cuivre, puis, de nouveau, dans un flacon bitubulé, où il se trouve en contact avec du brome recouvert d'une couche d'eau.

L'appareil ainsi disposé permet de recueillir :

1° Le liquide huileux condensé dans les deux premiers flacons ; c'est le liquide obtenu par Proust ; la quantité produite dans mes expériences s'élève approximativement à 0.01 du poids de la fonte.

2° Les produits bromés résultant de l'absorption des hydrocarbures gazeux $C^{2n}H^{2n}$ par le brome ; ces produits sont complexes.

3° Les produits liquides et solides que l'on obtient en traitant le résidu charbonneux insoluble de la fonte par le sulfure de carbone et par l'alcool.

Le liquide huileux obtenu directement par condensation est plus léger que l'eau ; il est incolore et très-fluide. Soumis à la distillation après un contact de deux jours avec du chlorure de calcium fondu, il commence à bouillir vers 120 degrés ; il passe environ un tiers du

liquide au-dessous de 140 degrés, une quantité moindre entre 145 et 160 degrés, et, pour le reste, la température monte progressivement jusqu'à 200 degrés.

Je me suis efforcé d'abord d'obtenir par la méthode des distillations fractionnées un produit pur avec la partie la plus volatile du liquide. Cette opération, facile quand on dispose d'une quantité assez grande de produit, est très-difficile et laborieuse quand on ne possède que 20 ou 30 grammes de liquide. J'ai pu arriver, cependant, à séparer ainsi un hydrocarbure distillant entièrement entre 118 et 124 degrés, et présentant la composition et les propriétés du *caprylène* ou *octylène* $C^{16}H^{16}$; l'analyse élémentaire a donné pour la composition centésimale de ce liquide les nombres suivants :

Carbone	84.92
Hydrogène	14.17
	99.09

Outre le produit liquide huileux, condensé dans le premier flacon laveur que traverse le mélange des gaz combustibles et des vapeurs hydrocarburées résultant de l'action de l'acide chlorhydrique sur la fonte blanche, il se dépose sur les parois de ce flacon un produit parfaitement cristallisé, volatil sans décomposition, que je n'ai pas obtenu en quantité suffisante pour étudier ses propriétés et en faire l'analyse élémentaire ; l'opération devant durer encore plusieurs mois jusqu'à dissolution complète des 150 kilogrammes de fonte que je me propose de traiter, j'espère obtenir assez de ce curieux produit pour en ébaucher au moins l'étude.

Avant de traiter la fonte blanche manganésifère, comme je le fais aujourd'hui, j'avais essayé dans les mêmes conditions l'action de l'acide chlorhydrique sur la fonte grise ordinaire; l'opération faite sur 50 kilogrammes de fonte n'a pas fourni de produit hydrocarboné huileux.

Le nombre de carbures définis retirés de l'huile de Proust par M. Cloez est de six. Dans cette circonstance, les forces chimiques, remarque M. Chevreul, donnent naissance à des composés analogues à ceux formés par l'organisme végétal.

— Présentation d'un lingot de 250 kilogrammes de platine et d'iridium alliés fondu au Conservatoire des arts et métiers, le 13 mai 1874. — Nous empruntons au compte-rendu de M. de Parville cette relation :

« M. le général Morin, directeur du Conservatoire des arts et métiers, est heureux de pouvoir placer sous les yeux de l'Académie le lingot de la commission internationale du Mètre. On se rappelle que tous les étalons destinés aux différentes nations doivent être tirés d'un lingot unique de platine iridié présentant toutes les conditions d'homogénéité désirables. Le platine seul ayant été trop mou, on avait résolu de lui donner de la dureté en y associant de l'iridium, dont le coefficient de dilatation est le même. M. Mathey, le fabricant bien connu de Londres, a bien voulu fournir les 225 kilogrammes de platine nécessaire.

Le gouvernement russe, sur la demande de l'Académie de Saint-Pétersbourg, a, de son côté, bienveillamment mis à la disposition de la commission du Mètre assez de minerais de platine pour qu'on pût en retirer 25 kilogrammes d'iridium. Le lingot devait être coulé de manière à présenter dans toutes ses parties 90 pour 100 de platine et 10 pour 100 d'iridium avec une tolérance en plus ou en moins de 2 à 3 pour 100. Les opérations préliminaires de coulage furent faites au Conservatoire, sous la direction de M. Tresca. On fondit d'abord des lingots de 10 kilogrammes en leur adjoignant l'iridium, puis on procéda ensuite par coulées de 80 kilogrammes. Ces derniers lingots furent étirés en barres, découpés, et c'est avec ces morceaux que l'on tenta la fusion définitive du lingot entier.

La fusion fut obtenue à l'aide de sept chalumeaux à hydrogène. L'hydrogène était fourni à la fois par la compagnie du gaz et par une voiture de gaz comprimé Hugon. L'opération nécessita 31 mètres cubes de gaz Hugon et 24 mètres cubes de gaz d'éclairage, et la température fut maintenue à environ 2000 degrés pendant deux heures. La coulée eut lieu dans des cuves de calcaire grossier. Cette importante manipulation commencée à deux heures était finie à quatre heures le 14 mai dernier. Plusieurs membres de la commission du Mètre avaient tenu à y assister. M. Otto Struve, directeur de l'observatoire de Pulkova, était venu de Saint-Pétersbourg pour l'opération; il repartait le lendemain. Parmi les autres membres de la commission, on remarquait encore le directeur des poids et mesures de Londres, M. Miller,

M. Stas, M. Boscha, etc., et parmi les membres français : MM. le général Morin, Tresca, Péligot, Sainte-Claire Deville, général Jarras, etc. Quelques membres de l'Académie des sciences avaient été invités à suivre cette coulée unique. Citons parmi les présents, MM. Le Verrier, Becquerel père, Mathieu, Daubrée, Balard, Debray, etc.

MM. Henri Deville, Tresca et Gustave Tresca dirigèrent l'opération, qui a réussi avec assez de succès pour qu'à l'analyse on n'ait constaté ensuite aucune différence de composition chimique dans les différentes parties du lingot. L'homogénéité, de l'avis aussi de M. Mathey, est parfaite. Le son rendu par le lingot est bien le même dans toute la longueur.

Cette masse de platine a été décapée, quelques aspérités enlevées au burin; elle se présente aujourd'hui comme un beau lingot de $1^m.14$ de long sur 12 centimètres de large, et d'un blanc d'argent. On va l'envoyer aux forges pour la soumettre au marteau-pilon, au laminage et à l'étirage. Le lingot de $1^m.14$ aura finalement 75 fois sa longueur primitive et affectera la forme de barres rectangulaires avant de recevoir la forme définitive adoptée par la commission, conformément aux propositions de M. Tresca.

Les 25 kilogrammes d'iridium qui entrent dans sa composition avaient été obtenus par M. Henri Deville, au laboratoire de l'école normale, en traitant les résidus de minerais russes. Cette préparation avait été fort pénible, car l'iridium se trouve mélangé de l'osmium, et les vapeurs de l'acide osmique peuvent occasionner des accidents graves chez les manipulateurs. A l'analyse spectrale, on s'est assuré que l'iridium était bien exempt d'osmium. On a reconnu, en même temps, que le platine renfermait des traces de palladium.

M. le général Morin fait remarquer en terminant combien les chalumeaux à gaz ont rendu de services pour la fusion du platine. La facilité d'allumage et de réglage donne à ce procédé un véritable avantage sur les méthodes usitées jusqu'ici. Il est possible qu'on puisse en tirer un grand profit en métallurgie, et dès maintenant l'installation du Conservatoire est mise à la disposition des industriels qui voudraient en faire l'essai.

M. Henri Sainte-Claire Deville dépose sur le bureau 8 kilogrammes d'osmium qu'il a séparés de l'iridium. C'est la première fois qu'une quantité aussi considérable de ce métal est mise à la disposition des chimistes. Un énorme flacon de laboratoire en est plein. A ce propos, M. Deville insiste tout particulièrement sur les dangers que présente la manipulation de ce corps.

Déjà M. Frémy, quand il découvrit l'acide osmieux, avait le premier attiré l'attention sur les propriétés délétères des composés de l'osmium. M. Deville, en manipulant cette grande masse d'osmium, fut souvent pris de crises d'asthme nerveux persistant. M. Debray fut atteint assez gravement aux yeux; M. Julien Clément y gagna une maladie de la peau très-singulière qui a persisté quelque temps. Les effets toxiques de l'osmium paraissent multiples. Comme c'est l'acide osmieux qui semble le plus énergique, on pourra avec les 8 kilogrammes fabriqués en fournir autant qu'on voudra aux médecins et aux physiologistes et pousser cette étude beaucoup plus loin qu'on ne l'a fait jusqu'ici.

M. Deville caractérise l'énorme pouvoir toxique de l'acide osmique, en disant qu'avec ce qu'il a placé sous les yeux de l'Académie, il empoisonnerait le monde entier. Avec 1 milligramme, il peut rendre dangereuse l'atmosphère d'un appartement de 100 mètres cubes! »

— Observations sur les races naines africaines, à propos des photographies d'Akkas, envoyées par M. le professeur Panceri.

— Recherches sur la diffusion simultanée de quelques sels; par M. C. Marignac. — Le mémoire complet vient de paraître dans le numéro du 15 juin des *Archives des sciences physiques et chimiques* de la bibliothèque de Genève.

— Abaissement probable du débit des eaux courantes du bassin de la Seine dans l'été et l'automne de 1874; par MM. E. Belgrand et G. Lemoine. — Le but de cette note est d'annoncer que les cours d'eau et les sources du bassin de la Seine tomberont d'ici au milieu du mois d'octobre prochain à de très-bas débits. Par cette prévision, qui s'applique à plus de quatre mois, nous ne voulons pas dire qu'il n'y aura pas de pluies pendant l'été, mais lors même que les mois chauds seraient très-pluvieux, les eaux courantes ne s'en ressentiraient presque à aucun degré. Les faibles crues qui pourraient en résulter sur les rivières s'effaceraient très-promptement, et les sources n'en présenteraient pas moins une très-grande pénurie d'eau.

M. Dausse a établi que les pluies des mois chauds ne profitent presque point aux cours d'eau, à cause de l'évaporation qui en élève la plus grande partie. Il résulte de nos propres observations que dans le bassin de la Seine, lorsqu'à la fin de mai les sources sont arrivées à de bas débits, elles ne se relèvent plus pendant les mois chauds; on sait que leur minimum a lieu en général vers le mois d'octobre.

On conçoit dès lors que la quantité d'eau tombée pendant les mois froids de l'année puisse permettre de prévoir, dans de certaines limites, ce qui se passera pour les eaux courantes dans la saison chaude qui suit. Si la saison froide a été très-pluvieuse, on peut être assuré que les sources et les cours d'eau garderont jusqu'en automne une alimentation très-suffisante. Si, au contraire, la saison froide a été très-sèche, les sources et les cours d'eau seront pendant toute la saison chaude réduits à des débits très-faibles.

En nous fondant sur ces principes, nous avons, le 4 juin 1870, prévu la grande sécheresse des eaux courantes qui a eu lieu jusque dans l'hiver 1870-1871 (*Annales des Ponts et Chaussées*, t. XIX; 1870). Nous allons essayer aujourd'hui, pour l'année 1874, des prévisions analogues.

— Mémoire sur la baie de Saint-Jean de Luz, par M. Bouquet de la Grye.

— Note sur le magnétisme (suite), par M. Gaugain.

— Nouveau procédé pour graver sur cuivre; par M. Bouquet de la Grye. — « Le procédé qui vient d'être employé pour graver les plans nos 3319 et 3329 de notre Hydrographie peut être recommandé dès aujourd'hui par sa rapidité d'exécution et la modicité de son prix.

Il consiste, en substance :

1° A couvrir la planche de cuivre d'une couche mince d'argent adhérent, sur laquelle on étend un vernis coloré;

2° A dessiner à la pointe sèche les traits, la topographie et la lettre, comme on le fait avec le diamant dans la gravure sur pierre;

3° A faire mordre le tracé au moyen du perchlorure de fer.

Dans le cas où il s'agit d'une reproduction, soit avec agrandissement, soit avec diminution, on peut éviter le décalcage en faisant une impression daguerrienne sur la couche d'argent.

Ces indications suffisent pour montrer que la partie originale du travail du graveur, celle qui demande une main d'artiste, reste entière; le dessin à l'eau-forte est amélioré en ce sens que l'adhérence de l'argent rend, après la morsure, le trait aussi net qu'il a été tracé, et cette sécheresse du trait, qui serait un défaut pour des portraits, est d'une absolue nécessité dans le travail des cartes.

Le cuivre n° 3329, que je présente, a été gravé par un graveur sur pierre, M. Morieu; le n° 3319 l'a été par un dessinateur du dépôt. Ces deux cuivres sont mordus très-profondément par le perchlorure. »

— Du mouvement de l'air dans les tuyaux (4e note); par M. Bontemps.

— Sur les falsifications de la cire des abeilles avec la cire du Japon; par M. Ch. Mène. — Si le chimiste analyste du faubourg Saint-Jacques lisait le *Moniteur scientifique*, il n'écrirait pas dans sa note que l'on n'a rien publié depuis longtemps sur la cire et les falsifications dont elle peut être l'objet, soit avec l'acide stéarique ou la cire du Japon, puisqu'il existe une note de M. Edward Donalh (de Brünn) sur cette question, note très-complète (Voir *Moniteur scientifique*, livraison 373, janvier 1873) qui nous dispense de publier le procédé de M. Ch. Mène. Ce dernier, en effet; recommande la densité comme seul moyen de reconnaître si la cire d'abeille a été mêlée à de la cire du Japon, M. Donalh donne le même procédé et y ajoute encore d'autres moyens. M. Ch. Mène n'apprendra donc rien aux lecteurs du *Moniteur scientifique*, et avant d'envoyer des mémoires pareils à l'Académie des sciences, il devrait lire au moins les journaux courants et les consulter.

— Aujourd'hui, 1er juin, dernier jour pour déposer les mémoires qui doivent concourir pour les prix de l'Académie et autres, un grand nombre de mémoires destinés au concours sont envoyés.

— L'Association britannique pour l'avancement des sciences informe l'Académie qu'elle se réunira à Belfast, le 19 août 1874, sous la présidence de M. Tyndall. — Profitons de l'occasion pour annoncer que l'Association française ayant le même but se réunira cette année à

Lille du 20 au 27 août, sous la présidence de M. Wurtz. Il serait à désirer que l'une des deux assemblées reculât au moins de huit jours sa réunion.

— Sur un problème de mécanique; par M. H. Durrande, présenté par M. Chasles.

— Sur les principes de correspondance du plan et de l'espace. Note de M. Zeuthen, présentée par M. Chasles.

— Sur l'aplatissement de la planète Mars. Note de M. Amigues, présentée par M. Puiseux.

— Perfectionnement aux chronographes électriques et recherches sur les électro-aimants; par M. Marcel Deprez.

— Sur la nouvelle triangulation de l'île de Corse. Mémoire de M. Perrier, présenté par M. A. d'Abbadie.

— Du spectre musculaire. Note de M. L. Ranvier, présentée par M. Cl. Bernard.

— Sur quelques particularités de l'histoire de la caséine et de l'albumine, à propos d'une note récente de M. Commaille; par M. Béchamp. — Voici la substance de la note de M. Béchamp, celle de M. Commaille paraîtra la prochaine fois :

« M. Commaille présente au sujet de ma dernière communication des remarques qu'il m'est défendu de négliger, pour ne pas être plus tard accusé de m'être attribué les idées d'autrui. L'auteur, ayant « démontré que les substances albuminoïdes ne se combinent pas toutes avec le même poids de platine », pense que ce fait, « tout aussi bien que le pouvoir rotatoire, peut en faire des espèces distinctes ». Si les résultats analytiques que M. Commaille a publiés avaient vraiment la portée qu'il leur attribue, je me reprocherais, comme un déni de justice, de ne les avoir point rappelés. J'ai plusieurs fois cité les recherches de MM. Commaille et Millon dans mes leçons; si je n'ai rien dit dans mon dernier travail, c'est qu'elles ne me paraissent pas rentrer dans le cadre de mon sujet et que, d'ailleurs, je ne faisais que développer des opinions émises par moi avant les travaux de ces savants. D'un autre côté, à cette époque, j'avais conçu des doutes à l'endroit de leur mémoire sur la caséine.

MM. Commaille et Millon admettent pour la caséine séchée dans le vide la formule $C^{108}H^{97}Az^{14}O^{29}$, 5HO, les 5 équivalents d'eau d'hydratation se dégageant à la température de 150 degrés; ils supposent que la molécule de la caséine reste inaltérée après avoir subi l'action de la chaleur à ce degré : ce que je n'ai pas trouvé exact, etc., etc.

J'arrive aux conséquences que M. Commaille déduit de ses analyses des combinaisons platiniques pour affirmer l'identité ou la diversité de nature des matières albuminoïdes. L'auteur dit entre autres : « L'albumine du lait et celle du liquide de l'ascite ne sont autres que l'albumine du sérum du sang n'ayant subi aucune modification », et cela, parce qu'il a trouvé dans les combinaisons platiniques de ces albumines la même quantité de platine. Je trouve ce motif insuffisant, et voici pourquoi. J'ai autrefois analysé la fécule, la dextrine et la gomme nitriques : elles contiennent la même quantité d'acide nitrique; est-ce que ce fait autorise à affirmer l'identité de la fécule, de la dextrine et de la gomme? Évidemment on ne peut rien conclure, ni relativement à l'identité, ni à la diversité, de ce que plusieurs matières se combinent avec une même quantité de platine; mais, même à d'autres point de vue que la diversité des pouvoirs rotatoires, l'identité à laquelle croit M. Commaille n'existe pas. L'albumine du sérum sanguin n'est pas unique, ainsi que je l'ai annoncé déjà, et elle diffère de la lactalbumine que j'ai étudiée; quant aux matières albuminoïdes des épanchements pathologiques et notamment de l'ascite, elles peuvent être multiples et sont différentes de celles du sang, ainsi que M. Birot, élève de mon laboratoire, le montrera bientôt. Je n'ajouterai plus qu'un mot sur ce point : La fibrine n'est pas ce que pense M. Commaille, et la substance qu'il appelle vitelline et qu'il compare au blanc d'œuf durci est tout simplement quelque chose d'organisé, de même que ce que, avec Millon, il a appelé *caséine insoluble*. Quant à l'idée que MM. Millon et Commaille se font de la constitution des matières albuminoïdes, je l'ai émise plus développée, il y a dix-huit ans, dans ma thèse *Sur les matières albuminoïdes et leur transformation en urée.* »

— Expériences qui rendent compte des divergences d'opinions émises sur la constitution du fer hématique; par MM. Paquelin et L. Jolly. — Ces chimistes, qui admettent que le fer existe dans le globule sanguin à l'état de phosphate tribasique de protoxyde, attribuent les diverges d'opinions émises par d'autres auteurs avec eux, à ce que leur méthode d'analyse

est vicieuse. A l'incinération du sang ils substituent la carbonisation. Dans leur mémoire, disent ils, on trouvera la preuve de ce qu'ils avancent.

— Sur les *Tyroglyphus* qui vivent sur la vigne; par M. A. Fumouze. — « M. Planchon, dans un de ses derniers travaux sur les vignes américaines, annonce avoir rapporté d'Amérique un acarien qu'il pense être l'animal destructeur du phylloxera.

Tout animal a son ennemi, et le phylloxera n'échappe pas à la loi commune; mais, comme moyen de le détruire, je crois qu'on ne peut fonder de grandes espérances sur la multiplication d'un acarien qui appartient, suivant M. Planchon, au genre *Tyroglyphus*.

Les *Tyroglyphus*, en effet, du moins les espèces connues jusqu'ici, n'attaquent jamais les animaux vivants; ils se nourrissent de matières animales ou végétales en voie de décomposition, et ce genre de vie peut nous expliquer leur présence sur la vigne.

Mais ce doute est encore plus permis quand on sait que sur les vignes françaises atteintes par le phylloxera il n'est pas rare de rencontrer des *Tyroglyphus* qui ne les ont jamais débarrassées de leur ennemi..

Deux fois déjà j'ai pu vérifier ce fait. En 1868, j'ai vu des *Tyroglyphus* vivant en grand nombre avec des phylloxera sur une racine de vigne malade qui m'avait été donnée par le docteur Boisduval, et dernièrement j'ai reçu de M. Bourgogne des préparations de *Tyroglyphus* trouvés dans les mêmes conditions.

Ces *Tyroglyphus* appartenaient à l'espèce *Tyroglyphus echinopus* (décrite en 1868 par M. le professeur Ch. Robin et moi dans le *Journal de l'Anatomie et de la Physiologie*), qui vit sur les plantes, ou leurs parties, en voie de décomposition. »

— Sur un nouveau genre indigène des lombriciens terrestres; par M. Edm. Perrier.

— Sur le mode de contagion du choléra. — M. Pellarin revient sur sa réclamation contre M. H. Blanc qui ne veut pas, paraît-il, lui laisser l'honneur d'avoir le premier démontré que les principaux agents de la transmission du choléra étaient les déjections cholériques, dont les émanations ou effluves, en pénétrant par les voies pulmonaires dans le sang des sujets non encore atteints de la maladie, leur en communiquaient le principe. Jamais il n'a prétendu que le choléra se transmît soit par l'haleine, soit par le toucher des cholériques eux-mêmes.

— M. W. de Fonvielle adresse une note sur sa dernière ascension aérostatique *ratée* le 27 mai 1874.

— M. Ch. Tellier adresse une note sur l'emploi de la chaleur pour la destruction, chez l'homme et les animaux, des ferments parasitiques. — Le *Compte-rendu* n'a fait aucun extrait de cette note, mais, d'après ce que nous en avons lu ailleurs, le moyen paraît peu pratique.

Séance du 8 juin. — L'élection de M. Tchébychef à la place d'associé étranger, devenue vacante par suite du décès de M. de La Rive, est approuvée par un décret du président de la République.

— A l'ouverture de la séance, M. le président annonce à l'Académie la perte douloureuse et imprévue qu'elle vient de faire : M. Roulin qui, il y a huit jours à peine, remplissait les fonctions de bibliothécaire, a été frappé d'un mal subit qui, dès le premier jour, a donné les plus cruelles inquiétudes à sa famille. Il a succombé sans souffrances, vendredi dernier, 5 juin.

MM. Élie de Beaumont, Dumas et Decaisne font l'éloge du regretté savant qui avait été nommé académicien libre pendant une très-grave maladie qu'il fit. On crut même un moment que la nouvelle de sa nomination le trouverait mort. M. Roulin était né en 1796, il était le fils d'un ingénieur et fit son chemin seul et par suite d'un travail opiniâtre.

M. Roulin fonda avec Arago les *Comptes-rendus* de l'Académie des sciences et les rédigea à peu près seul depuis leur origine. M. Élie de Beaumont nous apprend qu'en 1866, âgé alors de soixante-dix ans, il désira se faire aider, et que M. Fernet lui fut adjoint, sans cesser toutefois de présider à leur confection.

M. Roulin est auteur de travaux estimés et on peut dire de lui qu'il rendit bien à l'Académie l'honneur qu'elle lui fit en l'admettant dans son sein.

— Détermination du nombre des triangles semblables qui satisfont à quatre conditions; par M. Chasles.

— Sur la répartition de la chaleur développée par le choc. — M. Tresca signale un phénomène observé pendant le forgeage du lingot de platine iridié présenté dans la dernière séance par le général Morin. « J'avais remarqué, dit-il, qu'il se produisait quelquefois, sous l'action du marteau, des traînées lumineuses, de direction oblique, sur les faces latérales de la pièce, lorsque celle-ci, dans la période de refroidissement, était encore à la température du rouge sombre, et j'eus occasion de faire voir quelques-uns de ces effets à M. Fizeau.

On sait que quand on étire une barre de métal, au moyen d'un marteau puissant, sur une enclume de la même forme que la panne, chaque coup produit, en haut et en bas, un étranglement symétrique dont la succession donne à la barre l'aspect d'une suite de ressauts séparés par de petits bourrelets de raccordement.

Lors du choc, ces bourrelets, qui se forment en avant et en arrière de l'empreinte du marteau, sur la face supérieure et sur la face inférieure de la pièce travaillée, se sont trouvés reliés à un certain moment, sur les faces latérales, par des lignes lumineuses allant de l'un à l'autre, et présentant ensemble l'apparence d'un X écrit en ligne de feu. Le phénomène n'est visible que pour une certaine température de la barre en travail, mais alors chaque coup produit invariablement son signe, et, par suite de l'enchevêtrement des empreintes, on aperçoit l'enchevêtrement de ces lignes croisées qui empiètent les unes sur les autres. Ces bandes brillantes apparaissent au moment même du choc, mais elles ne disparaissent pas avec lui, et leur persistance a été suffisamment prolongée pour que nous puissions compter six croisillons lumineux, visibles à la fois, bien que développés par six coups successifs de marteau.

On savait très-bien que le martelage développe de la chaleur dans les corps martelés; la théorie thermodynamique nous apprend que ces effluves calorifiques doivent être considérées comme le résultat du travail mécanique (ou de la demi-force vive) mis en jeu pendant le choc, mais on n'avait point vu encore le lieu précis en lequel le développement calorifique se produit.

Le lingot de platine est amené déjà à la forme d'une barre à section carrée de $4^m.50$ de longueur; il y aura lieu de continuer les mêmes observations dans les nouvelles opérations de forgeage auquel il va être soumis; l'occasion ne se présentera peut-être pas de les renouveler ensuite.

— M. Dumas lit un grand Mémoire où il passe en revue les moyens de combattre l'invasion du phylloxera. Plein d'espoir sur une nouvelle substance qui paraît être de son invention, le sulfocarbonate de potassium, un sel formé de sulfure de potassium ou de sodium et de sulfure de carbone, il explique son action délétère par l'action qu'aura sur lui sous terre, l'acide carbonique (s'il en rencontre), qui le décomposera alors en hydrogène sulfuré et en sulfure de carbone. Et s'il n'en rencontre pas, la respiration même du phylloxera, source d'acide carbonique, déterminera, au besoin, l'apparition des deux poisons capables de le faire périr, l'insecte devenant ainsi l'agent de sa propre destruction. Voici ce qui s'appelle joindre la malice à la vengeance.

Quant à présent, ajoute M. Dumas, la préparation du sulfocarbonate de potassium est une opération de laboratoire; mais si des essais, qui sont en cours d'exécution, étaient favorables, il est permis d'espérer qu'un produit qu'on peut obtenir avec du charbon, du soufre et de la potasse, ne serait ni trop difficile à réaliser par l'industrie ni trop cher.

Espérons-le, mon Dieu! Mais que nous sommes encore loin de la réalité de ces espérances, ce qui ne va pas empêcher l'encens d'éprouver une forte hausse et de brûler sous le nez de M. Dumas.

— M. Paul Thenard, après avoir entendu la lecture du Mémoire de M. Dumas, dit qu'il est plein de courage et qu'il met aux ordres « de l'*illustre secrétaire perpétuel* sa personne et ses cultures. »

— M. Marès envoie une note sur les moyens pratiques de combattre la maladie de la vigne. Cette note d'un des thuriféraires de l'*illustre secrétaire perpétuel*, comme il l'appelle lui-même dans sa note, a pour but de rendre compte de l'action des mélanges de sulfure de chaux avec le sulfate d'ammoniaque, qui ont été conseillés par M. Dumas.—M. Marès trouve que partout

où on a essayé ces mélanges, la maladie de la vigne a été enrayée et l'étiolement arrêté. Puisque le phylloxera fuit et meurt devant les mélanges de l'*illustre secretaire perpétuel*, inutile alors de passer encore une ou deux saisons à essayer les sulfocarbonates de potasse ou de soude.

— Note sur une formule d'intégration indéfinie; par M. A. Cayley.

— De l'âge et de la position du marbre de Saint-Béat (Haute-Garonne). Note de M. Leymerie.

— L'Académie procède à l'élection de deux correspondants dans les sections de médecine et de minéralogie.

M. Tholozan, médecin du shah de Perse, le même qui a fait distribuer, lors de son séjour à Paris, pas mal de croix à ses futurs électeurs, obtient, sur 38 suffrages, 25 voix, et M. Stolz 8. Quatre autres voix s'égarent sur d'autres postulants.

— Pour la section de minéralogie, l'élection a été comme sur des roulettes. M. Studer a obtenu 39 suffrages sur 39 votants. M. Studer est un géologue suisse qui a fait des voyages très-fructueux pour la science. (Voir la notice qui lui est consacrée dans le *Dictionnaire des Contemporains*.)

— Sur les petits mouvements d'un système matériel en équilibre stable. Note de M. F. Lucas; présentée par M. Resal.

— Observations sur une note de M. Aoust; par M. Combescure.

— Modification apportée au commutateur de la machine de Clarke; par M. A. Barthélemy.

— Sur l'emploi du sulfure de carbone pour combattre le phylloxera; par le baron de Chefdebien. — L'auteur a essayé la vapeur de sulfure de carbone sur une foule d'animaux nuisibles, tels que fourmis, guêpes, frelons, charançons, chenilles, papillons, dans les greniers, et il a toujours constaté que la présence d'une minime quantité des vapeurs de ce sulfure de carbone dans l'air respiré par l'insecte détermine une mort rapide. Selon lui, de tous les agents chimiques expérimentés jusqu'à ce jour pour combattre le phylloxera, il est le plus énergique. Si les essais faits n'ont pas réussi, c'est que sa vaporisation immédiate restreint sa zone d'action et limite à quelques heures la durée de cette action.

Le problème à résoudre paraît être de concentrer autour des phylloxeras un foyer de vapeurs asphyxiantes, dont la durée égale et dépasse le temps que met l'insecte à effectuer toutes ses différentes métamorphoses.

Une expérience que j'ai faite, dit-il, il y a quelques années, dans les greniers envahis par les charançons et les papillons me paraît indiquer la marche à suivre pour obtenir la solution pratique du problème.

En jetant sur les grains infestés une quantité même considérable de sulfure de carbone, j'obtenais la mort de beaucoup d'insectes, mais beaucoup échappaient au poison. J'eus alors l'idée d'enfermer au fond du monceau de blé un petit flacon pouvant contenir 20 centimètres cubes de liquide. Ce flacon était fermé par un bouchon de liége, traversé par une mèche de coton d'un très-petit diamètre, très-peu épanouie en dehors et protégée contre tout contact par une capsule de toile métallique qui garnissait le goulot. Je dois ajouter que, pour concentrer davantage les vapeurs du sulfure, j'avais mis sur le monceau de blé une sorte de revêtement en papier, enduit d'une solution de gomme. Quand je revins, au bout de quelques jours, constater l'effet produit par cette expérience, tous les insectes étaient morts.

Pourquoi ne pas expérimenter le même procédé contre le phylloxera, en enfermant plus ou moins profondément sous les racines de la vigne malade un flacon préparé comme il a été dit ci-dessus, ou même, au besoin, un simple petit récipient en terre cuite, dont on obstruerait l'orifice avec un gravier, en le plaçant sous les racines? Ce procédé serait peu coûteux, et la pratique indiquerait le diamètre à donner à la mèche ou à l'ouverture, suivant la chaleur des terrains.

L'époque actuelle est peut-être la plus favorable pour opérer cette expérience au moment de la vie la plus active du phylloxera.

— Sur l'emploi du sable dans le traitement des vignes attaquées par le phylloxera; par M. J. Lichtenstein. — Le phylloxera ne peut pas cheminer dans le sable; il y meurt étouffé, et si même on trouve par ci par là une mère pondeuse entourée de ses œufs, les petits qui

en sortent, se trouvant emprisonnés dans un terrain mouvant qui ne leur offre pas les fissures nécessaires pour passer d'une racine à l'autre, ne tardent pas à périr.

Donc le sable, chez M. Espitalier, comme l'eau, chez M. Faucon, détruit le mal en détruisant l'insecte. Mais le sable, ainsi que l'eau, n'a pas en lui-même de principes fertilisants propres à faire revivre la vigne. M. Espitalier, l'auteur de l'emploi du sable contre le phylloxera, aiguise le sable qu'il met au pied des vignes de 1,000 kilog. de cendre et 250 kilog. de guano par chaque hectare.

Quant à la quantité de sable, ce n'est pas 2 ou 4 kilog. qu'il met, comme nous l'avons fait dans nos essais de la commission départementale de l'Hérault, mais bien une cornue de 80 ou 100 litres, et le pied du cep baigne ainsi dans une profondeur de 30 à 40 centimètres de sable sur 50 ou 60 centimètres de diamètre.

Depuis cinq ans, partout où la tache se montre et où se révèle un point d'attaque, M. Espitalier accourt et applique le traitement ci-dessus; partout, depuis cinq ans, le succès a couronné ses efforts.

— Sur le frottement dans le choc des corps; par M. G. Darboux.

— Sur les lignes de courbure des surfaces réglées; par M. E. Weyr.

— Sur le spectre de la comète de Coggia; par M. G. Rayet.

— Sur le mouvement de l'air dans les tuyaux; par M. Ch. Bontemps.

— Sur une particularité physiologique de l'axolotl; par M. C. Dareste.

— Sur les métamorphoses des acariens de la famille des sarcoptides et de celles des gamasides; par M. Mégnin.

Séance du 15 juin. — M. le Président de l'Institut invite l'Académie à désigner un de ses membres pour la représenter, comme lecteur, dans la séance générale trimestrielle, qui doit avoir lieu le mercredi 1er juillet prochain.

— M. le Secrétaire perpétuel informe l'Académie que la commission à qui elle a confié le soin de préparer les expéditions chargées de l'observation du passage de Vénus sur le Soleil est arrivée au terme de son travail. Tous les instruments sont prêts; tous les observateurs sont désignés et exercés au maniement des appareils et à l'exécution des opérations qu'ils auront à accomplir.

L'expédition en partance est placée sous les ordres de M. Bouquet de La Grye, ingénieur hydrographe de la marine, avec le concours de M. Hatt, sous-ingénieur hydrographe de la marine, et de M. Courjerolles, lieutenant de vaisseau. Elle va stationner à l'île de Campbell, lieu désigné pour l'observation. Elle se dirige par Batavia et Sydney, de manière à atteindre Campbell vers le 15 septembre.

M. le Président et après lui M. Élie de Beaumont adressent un discours à M. Bouquet de La Grye que l'on peut résumer ainsi :

Vous allez paraître devant Vénus, tenez haut le drapeau de la France. M. Bouquet de La Grye a répondu qu'il le tiendrait le plus haut qu'il pourrait.

— Théories solaires. Réponse à quelques critiques récentes; par M. Faye.

— Sur la chaleur dégagée par les réactions chimiques dans les divers états des corps; par M. Berthelot.

— Recherches sur l'électrolyse des carbonates et des bi-carbonates alcalins; par MM. P.-A. Favre et F. Roche.

— L'Académie procède à l'élection d'un Associé étranger, en remplacement de feu M. Agassiz.

Sur 47 votants :

MM.	de Candolle obtient.....	33 suffrages.
	de Baer —	13 —
	Bulletin blanc.....	1

M. de Candolle est élu.

— Sur les phénomènes d'induction statique produits au moyen de la bobine de Ruhmkoff. Note de M. E. Bichat, présentée par M. Jamin.

— Nouvelle note de M. J. M. Gaugain sur le magnétisme.

— Sur quelques propriétés des systèmes de courbes. Note de M. Fouret.

— Sur l'acide fluoxyborique. Note de M. A. Basarow, présentée par M. Wurtz. — L'eau absorbe à 0 1057 volumes de fluorure de bore. On sait que Gay-Lussac et Thénard, les auteurs de la découverte de ce corps, s'en servaient pour découvrir la présence de la plus petite quantité d'eau dans les gaz. En contact avec un gaz humide, il donne aussitôt des vapeurs blanches épaisses.

— Sur l'absorption de l'ammoniaque de l'air par les végétaux; par M. Th. Schloesing. — L'habile expérimentateur a préparé des atmosphères artificielles plus ou moins riches en ammoniaque, et il a vu l'absorption se produire. Les plantes prennent directement l'ammoniaque à l'air et s'en nourissent.

— Sur un cas d'empoisonnement par le plomb; par MM. G. Bergeron et L. L'Hôte. — Le plomb a été retrouvé dans les intestins, dans le foie et dans le cerveau. L'existence du plomb dans le cerveau a été niée par divers auteurs; la constatation a été faite par nous d'une manière certaine; le plomb qui s'y trouvait a été pesé. L'autopsie avait été faite sur une table de bois, et le cerveau avait été isolé avec soin des autres organes.

— Sur la créatine; par M. Engel. — On sait que l'azotate d'argent et l'azotate d'argent ammoniacal, qui précipitent un grand nombre de substances azotées qui se trouvent dans l'économie, sont sans action sur une solution de créatine.

Mais si, dans une dissolution de créatine en excès, soit 2 centimètres cubes d'une solution saturée à froid, on verse 5 à 6 gouttes d'une solution au cinquième d'azotate d'argent, puis, à l'aide d'une baguette de verre, que l'on ajoute, goutte à goutte, de la potasse jusqu'à ce que le précipité formé soit redissous, on obtient un liquide qui peu de temps après se prend en une masse gélatineuse, transparente, de telle sorte qu'il devient possible de retourner le vase dans lequel se fait l'expérience.

— Anesthésie par injection intra-veineuse de chloral, selon la méthode du professeur Oré; ablation d'un cancer du rectum. Note de MM. Deneffe et Van Wetter, présentée par M. Bouillaud.

— Sur la géologie des régions comprises entre Tanger, El-Araiels et Meknès (Maroc). Note de M. Bleicher présentée par M. Daubrée.

— Sur les caractères de la zone littorale dans la Manche, l'Océan et la Méditerranée; par M. P. Fischer.

M. C. Nativelle adresse une Note sur la digitaline cristallisée qu'il a découverte. Il a apporté à son procédé primitif de préparation des modifications importantes qui permettront d'obtenir sans difficulté la nouvelle substance d'une pureté absolue et à un prix peu élevé.

— M. Chevreul présente de la part de M. Gérardin un rapport adressé au Ministre sur l'altération et la corruption des rivières et sur la recherche de l'oxygène dissous dans l'eau des puits artésiens. — Nous donnons dans ce numéro une longue analyse du rapport de M. Gérardin. Ce travail vient compléter nos précédents articles sur les eaux potables et autres.

Rapport sur l'altération, la corruption et l'assainissement des rivières.

Par A. Gérardin.

(Résumé d'une brochure de l'auteur publiée à l'imprimerie nationale.)

Les recherches entreprises dans ces derniers temps par M. A. Gérardin, sous les auspices du ministre de l'instruction publique, ont beaucoup contribué à éclaircir cette grave question de l'altération des rivières. M. Gérardin a examiné les cours d'eau nombreux que renferme le bassin du Croult, rivière qui se jette dans la Seine à Saint-Denis. On y trouve réunies les conditions les plus favorables pour les études hydrologiques : un réseau de rivières très-développé, des puits, des sources minérales, des ruisseaux d'eau chaude provenant des usines, toutes les variétés d'eaux altérées ou corrompues. L'examen comparatif de ces liquides divers

tend à prouver que le critérium des eaux salubres ne peut être ni la couleur, ni l'odeur, ni la saveur, ni la composition chimique. Une eau trouble peut n'offrir aucune altération dangereuse; au contraire, une eau peut être profondément altérée sans cesser d'être limpide et sans répandre aucune odeur. L'analyse chimique ne nous renseigne pas davantage. Une eau salubre qui reste longtemps renfermée dans un flacon s'altère, et pourtant l'analyse élémentaire donne toujours les mêmes résultats. En définitive, il n'y a qu'un seul moyen sûr de reconnaître les qualités hygiéniques des eaux : c'est d'en observer l'effet sur les organismes vivants. Une eau est saine lorsque les animaux et les végétaux supérieurs peuvent y vivre; elle est infectée lorsqu'elle fait périr les êtres vivants, sauf les infusoires et les cryptogames. Les poissons qui peuplent une rivière la *garantissent*.

Dès que les eaux s'altèrent, on voit les poissons remonter à la surface à demi pâmés; ils s'attroupent dans les endroits où arrivent quelques filets d'eau pure, et, si on les chasse de ces stations, on les voit mourir. Au mois de juillet 1869, l'altération de la Seine ayant augmenté brusquement, le poisson mourut de Saint-Denis à Chatou. Vers Argenteuil, les poissons morts formaient sur les deux rives un banc de 2 mètres de largeur sur une longueur de 5 kilomètres, et les communes riveraines durent faire enlever ces innombrables cadavres pour les enterrer. La plupart des mollusques périssent également dans les eaux infectées; dès que l'eau commence à se corrompre, ils remontent le long des herbes, s'y cachent sous les feuilles, et attendent pour redescendre que le danger ait disparu; en juillet 1869, les limnées restèrent ainsi cinq jours hors de l'eau.

Les plantes aquatiques sont aussi des réactifs pour les qualités de l'eau, mais des réactifs d'une sensibilité très-inégale. La plus délicate paraît être le cresson de fontaine, dont la présence caractérise les eaux excellentes. Il y a quelques années, une féculerie établie à Louvres ayant laissé écouler ses eaux dans le Croult, en amont des cressonnières de Gonesse, en quelques heures tout le cresson périt; il s'ensuivit un procès, et le tribunal défendit que l'eau de féculerie fût envoyée à la rivière. Les cressonnières ne tardèrent pas à refleurir. On dirigea les eaux vers une carrière abandonnée; d'abord, tout alla bien; mais, à la troisième année, ces eaux firent leur apparition dans des galeries occupées par des champignonnières, où elles firent périr tous les champignons. Les épis d'eau et les véroniques ne poussent également que dans les eaux de bonne qualité; les roseaux, les patiences, les menthes, les joncs, les nénufars, s'accommodent des eaux médiocres; les carex sont encore moins sensibles; enfin la plus robuste des plantes aquatiques serait, d'après M. Gérardin, une espèce de roseau, l'*arundo phragmites*, qui résiste dans les eaux les plus infectes. Parmi les mollusques, la *physa fontinalis* ne vit que dans des eaux très-pures, la *valvata piscinalis* dans les eaux saines, tandis que d'autres supportent les eaux médiocres; aucun mollusque ne vit dans les eaux entièrement corrompues. Les végétaux phanérogames et les mollusques esquissent ainsi à grands traits les caractères des différentes eaux; mais les infusoires et les cryptogames, et en particulier les algues, peuvent aussi servir à les juger par les modifications que leur fait subir l'altération de l'eau. Ces organismes inférieurs survivent après la disparition des poissons, des mollusques et des herbes vertes.

Quand l'altération de l'eau fait des progrès, la rivière perd sa limpidité, l'eau devient opaline, et cette couleur grise résiste à la filtration. La surface se couvre d'écumes, et l'eau dépose une vase noire, fétide, d'où se dégagent des bulles de gaz. Bientôt apparaissent les sulfures, surtout l'hydrogène sulfuré, et les émanations de la rivière noircissent l'argenterie et la batterie de cuisine qui y sont exposées. Dans ces conditions, l'eau a un goût très-désagréable et détermine des tranchées, quelquefois de véritables symptômes d'empoisonnement. A Gonesse, en 1869, un enfant tomba dans une fosse remplie d'eau de fabrique; on le retira aussitôt, et, dans les premiers moments, son état n'inspira aucune inquiétude; mais le lendemain il était mort. Un ouvrier de Stains, qui tomba dans le Rouillon et réussit à sortir de l'eau, succomba quelques heures plus tard.

L'analyse chimique et l'épreuve hydrotimétrique, appliquées au Croult et à ses affluents, attestent la présence d'une quantité notable de matières organiques, mais il en est de même pour les puits artésiens de Saint-Denis, et pourtant ces puits sont beaucoup moins insalubres. C'est à l'examen microscopique des boues qui couvrent le lit de ces rivières

que M. Gérardin demanda des informations plus sûres. Lorsqu'il commença ses observations au mois de septembre 1868, la campagne des féculeries et des sucreries venait de s'ouvrir. Le Croult était couvert d'écumes blanches, persistantes; l'eau, blanchâtre, avait un goût de vase prononcé et une odeur repoussante. La vase était noire, très-légère, avait 1 mètre d'épaisseur, et se couvrait d'une pellicule blanche, muqueuse, qui se déposait aussi sur les vannes, les barrages, les pierres de niveau. En les examinant au microscope, on trouva que ces crasses blanches n'étaient autre chose que des *beggiatoa alba*, algues de le famille des oscillariées. Ces cryptogames foisonnaient dans la rivière jusqu'au mois de mars, où se termine la saison du travail des usines. A partir de ce mois, on voyait l'eau se charger de crasses noires qui montaient à la surface : c'étaient des *beggiatoa* en décomposition, au milieu desquelles apparaissait une autre algue, l'*oscillaria natans*. Cela durait jusqu'au curage, qui a lieu pour le Croult et le Rouillon dans la deuxième semaine de juin. Après le curage, l'eau coule noire pendant plusieurs jours, puis elle se clarifie, la rivière s'assainit. Vers le milieu d'août, les travaux reprennent et, avec eux, les plaintes des riverains.

L'infection de la Molette ressemble à celle du Croult, seulement elle reçoit souvent les eaux de la voirie de Bondy, et la vase noire y est peuplée des larves blanches de l'éristale gluant, appelées communément *vers à queue de rat*, qui affectionnent les mares putrides. Le ru de Montfort, dans la plaine de Saint-Denis, reçoit les eaux d'une cartonnerie et celles d'une boyauderie. Ces eaux, claires et limpides en sortant des usines, sont chargées de matières putrescibles; celles de la fabrique de carton d'Aubervilliers forment des dépôts blancs composés de bactéries; celles de la boyauderie donnent naissance à des euglènes rouges et verts qui tapissent le lit de la rivière en aval de l'usine. Ces infusoires caractérisent donc l'eau infectée par des matières animales, tandis que les algues blanches trahissent les eaux de féculerie. Dans les eaux moins profondément altérées, on voit apparaître des algues vertes. Pendant la guerre de 1870, les berges du canal de l'Ourcq ayant été rompues par l'ennemi, les eaux du canal s'écoulèrent dans le Croult. Plus tard, les rivières furent ramenées dans leur cours normal, mais les *beggiatoa* et les *oscillaria natans* ont cédé la place à des *zygnema* et des *spirogyra*, et les bactéries à des vibrions.

Au cours de ces études, M. Gérardin a fait une autre remarque importante. Lorsqu'une eau renferme la proportion normale d'oxygène dissous, elle peut entretenir la vie des poissons et celle des herbes; dès lors elle est saine et probablement bonne. Quand l'oxygène diminue, les animaux à respiration active disparaissent les premiers, puis ceux dont la respiration est lente; c'est ainsi que la sangsue noire peut vivre dans des eaux où la crevette meurt instantanément. Cette diminution de l'oxygène dissous influe aussi sur les plantes, et elle a pour cause l'oxydation des matières organiques qui salissent l'eau. Une eau *corrompue* est dès lors celle qui est dépourvue d'oxygène dissous, une eau simplement *altérée* en renferme encore, mais moins qu'une eau normale. Cette remarque se vérifie par l'expérience; on ne trouve aucune trace d'oxygène dissous dans les eaux notoirement infectes. La salubrité, l'altération et la corruption des eaux sont donc intimement liées à la présence ou à l'absence de l'oxygène dissous, et la proportion de ce gaz que les eaux renferment doit donner la mesure exacte de leurs qualités hygiéniques.

Le dosage de l'oxygène par les procédés qui étaient en usage jusqu'à présent est une opération difficile et compliquée, inapplicable à des liquides qui s'altèrent rapidement et ne peuvent se conserver en vases clos. Il fallait trouver un réactif qui permît de faire ce dosage instantanément à l'aide d'une liqueur *titrée*. M. Gérardin a reconnu que cette condition est remplie par l'hydrosulfite de soude, dont on doit la découverte à M. Schützenberger. On obtient le dosage de l'oxygène par la quantité de liqueur titrée qui amène la décoloration de l'eau, légèrement teintée par le bleu d'aniline. M. Gérardin s'est trouvé ainsi en possession de trois méthodes pour apprécier le degré d'infection des eaux : l'observation des herbes vertes et des mollusques, — l'examen microscopique des algues et des infusoires, — le dosage de l'oxygène dissous. Pour en constater l'accord, il en a fait l'application à la rivière de Vesle, de Reims à Braisne, en 1873. A mesure que l'eau de cette rivière est souillée par les déjections des usines et des villes, on voit en effet disparaître à la fois les êtres vivants et diminuer l'oxygène, qui en amont de Reims, au mois d'avril, s'élevait à 11 centimètres

cubes par litre, pour descendre à moins de 1 centimètre cube à Saint-Brice, et revenir à la proportion normale un peu avant Braisne. Au mois d'août, les eaux étaient plus basses, et l'oxygène avait diminué.

Il paraît donc prouvé que les matières organiques en décomposition privent l'eau de l'oxygène, et y rendent ainsi la vie impossible à des êtres doués d'une organisation supérieure. Elles réduisent les sulfates, les transforment en sulfures, et sont la cause des émanations d'hydrogène sulfuré. Si, au lieu d'abandonner les eaux industrielles à la fermentation putride dans des fosses de décantation, on les divisait pour les aérer sur une large surface, les matières organiques s'oxyderaient à saturation, et l'on pourrait ensuite sans danger faire écouler ces eaux à la rivière. C'est ainsi qu'autrefois les pêcheurs des Vosges transportaient les truites vivantes par toute la France dans des caisses dont l'eau était sans cesse battue par une roue à palettes que faisait mouvoir une corde enroulée sur l'axe d'une des roues de la voiture. Par l'agitation à l'air, l'eau reprend facilement de l'oxygène.

Pour assainir les eaux industrielles, M. Gérardin recommande donc de les répandre sur un terrain préalablement drainé. Répandre les eaux sur la terre ne suffit pas quand l'espace manque. Une féculerie de Colombes dirige ses eaux sur une prairie où elles s'infiltrent dans un sol sableux; elles y brûlent le gazon et font périr les arbres qu'elles atteignent par accident. De plus le sol est bientôt étanche, et il faut souvent changer le lieu d'absorption; les eaux cheminent dans la terre et vont corrompre des puits éloignés, ce qui prouve qu'elles ne s'améliorent pas dans leur trajet souterrain. Des inconvénients analogues se sont manifestés à Louvres, à Morblay et ailleurs. Il est donc indispensable de compléter ce procédé par le drainage, qui non-seulement permet de diriger la marche des eaux, mais qui est surtout un moyen d'oxydation énergique (1).

M. Gérardin en a fait d'abord l'application à la féculerie de Gonesse, qui envoie au Croult chaque jour 150,000 litres d'eaux de fabrication et de jus de pomme de terre. En répartissant cette masse sur un terrain argileux de 2000 mètres de surface, préalablement drainé, on a constaté que les eaux étaient absorbées facilement, que la terre restait belle, parfaitement saine, et que l'infection du Croult, en aval de la fabrique, était notablement diminuée. Il résulte de cet essai que les eaux de féculerie, à la sortie de l'usine, sont inoffensives pour la végétation, et ne deviennent nuisibles que par la fermentation dans les fosses. L'amélioration de l'eau du Croult, après l'épuration de l'eau de l'usine de Gonesse en 1869, était également manifeste au printemps de 1870; les herbes vertes avaient reparu dans la rivière, et les poissons s'y montraient de nouveau. La féculerie de Gonesse avait été la cause principale de l'infection de l'eau; aussi l'état général du Croult est devenu beaucoup plus satisfaisant malgré la présence des autres fabriques, dont une seule, une sucrerie, a suivi l'exemple. — Beaucoup de personnes croyaient encore que l'épuration des eaux de Gonesse était simplement due à la filtration. Le propriétaire de la féculerie du Bourget essaya en 1872 de faire écouler les eaux sur un terrain drainé de 500 mètres; mais le sol fut infecté, et les eaux conservaient leurs propriétés nuisibles. L'année suivante, on les dirigea sur un terrain vingt fois plus grand, et aussitôt le succès fut complet. Au Bourget comme à Gonesse, on distribue l'eau par des gouttières en filets très minces, afin de les répandre sur tout le terrain. On obtient ainsi une oxydation suffisante, tandis qu'en amenant l'eau par des ruisseaux ou des rigoles on ne parvient pas à l'oxyder. Des expériences analogues ont été faites en 1871 à la cartonnerie d'Aubervilliers, et le ruisseau du Vivier a été assaini; les bactéries en ont disparu. Le même procédé a été appliqué à une usine pour l'exploitation des têtes de moutons; le ru de Montfort, qui reçoit les eaux de ces fabriques, est maintenant sensiblement amélioré.

La conclusion qui se dégage de ces recherches, c'est d'une part que les causes d'insalubrité qui résultent de la concentration des populations dans les villes et de la multiplication des fabriques sont plus graves qu'on ne le soupçonnait autrefois, et de l'autre qu'il est possible d'y remédier d'une manière efficace. Dès lors rien ne peut excuser l'incurie qui laisse le mal

(1) C'est là aussi l'avis de la commission parlementaire anglaise, dont le rapporteur était M. Frankland. L'ouvrage de M. Ronna, *Égouts et Irrigations* (Baudry, 1874), renferme beaucoup de détails intéressants sur les essais d'irrigation de terrains drainés qui ont été faits en Angleterre, et notamment sur le procédé d'irrigation intermittente.

s'aggraver et attend, pour prendre un parti, l'intervention du législateur ou le terrible avertissement d'une épidémie. L'argent qu'on dépense en travaux d'assainissement, on le retrouve au centuple en bien-être et prospérité. N'est-ce donc rien que de constater la diminution de la mortalité générale et une augmentation sensible de la durée de la vie moyenne ? Or c'est là la réponse de la statistique aux objections d'une économie mal comprise. R. Radau.

LES PRODUITS CHIMIQUES A L'EXPOSITION DE VIENNE.

Par M. E. Kopp (1).

Groupe III (suite). — Section II.

Produits pharmaceutiques. — Huiles essentielles. — Objets de parfumerie. Drogues et matières premières pour la pharmacie et l'industrie chimique.

C'est à bon droit que les produits pharmaceutiques, les huiles essentielles d'un emploi si fréquent dans la parfumerie, les drogues, etc., ont été rangés dans le domaine de l'industrie chimique, car les services que la chimie a rendus, surtout dans ce siècle, à la médecine, à la thérapeutique et à la pharmacie sont très-nombreux et très-importants. Ils s'appliquent aussi bien aux règnes minéral et végétal qu'au règne animal. Nous devons à la chimie la découverte de l'iode et du brome, des méthodes exactes pour préparer à l'état de pureté une quantité de sels de magnésie, de zinc, de fer, de bismuth, d'antimoine, de mercure, d'argent et d'or, une foule de sels nouveaux, tels que les iodures, les bromures, les cyanures, les hypophosphites, les pyro et métaphosphates, les chlorates, les permanganates, etc.

On connaissait déjà depuis longtemps les effets bienfaisants ou toxiques d'un grand nombre de plantes, ou de produits du règne végétal.

La chimie, depuis qu'elle est devenue une science, s'est proposée la tâche d'isoler les principes actifs des plantes et de les préparer à l'état de pureté la plus grande possible, souvent à l'état cristallin. Elle y a réussi dans beaucoup de cas. Ainsi, elle a extrait de l'opium : la morphine ($C^{17}H^{19}NO^3 + H^2O$), la codéine $\left(C^{17}H^{18}(CH^3)NO^3\right)$, la narcotine $C^{22}H^{23}NO^7$, etc.; des écorces de quinquinas : la quinine ($C^{20}H^{24}N^2O^2 + H^2O$), la quinidine ($C^{20}H^{24}N^2O^2 + 2H^2O$), la cinchonine ($C^{20}H^{24}N^2O$); du tabac : la nicotine ($C^{10}H^{14}N^2$); des différentes espèces de strychnos : la strychnine ($C^{21}H^{22}N^2O^2$) et la brucine ($C^{23}H^{26}N^2O^4 + 4H^2O$); du café et du thé : la caféine ($C^8H^{10}N^4O^2$); de la belladone : l'atropine ($C^{17}H^{23}NO^3$); de la stramoine : la daturine; de la digitale : la digitaline; de l'hellébore : la vératrine ($C^{32}H^{52}N^2O^8$); de la racine de valériane : l'acide valérianique $C^5H^{10}O^2$; de la graine de moutarde noire : le sulfocyanate d'allyle (CS,NC^3H^5); des amandes amères : l'amygdaline ($C^{20}H^{27}NO^{11}$), l'hydrure de benzoyle (C^7H^6O) et l'acide cyanhydrique HCN.

En isolant et en préparant à l'état de pureté les principes actifs des drogues pharmaceutiques, la science a rendu à la thérapeutique deux services d'une valeur inappréciable :

1° Une bien plus grande sûreté dans l'emploi des médicaments, parce qu'en prescrivant une certaine dose d'une matière cristalline ou chimiquement pure, on sait, avec beaucoup d'exactitude, quoi et combien on en donne, tandis qu'on n'est jamais bien sûr de son fait avec des écorces, des racines, des poudres ou des extraits de plantes, dont la composition varie beaucoup avec l'âge, l'espèce, le climat et le procédé de préparation.

2° Dans beaucoup de cas, les plantes ou les extraits contiennent, en outre du principe actif, une grande quantité de matières inactives ou nuisibles, tels que la cellulose, la gomme, le sucre, etc.; fréquemment l'on y rencontre non pas seulement un, mais plusieurs principes actifs dont l'action sur l'organisme animal peut être bien souvent très-différente, et il est souvent aussi très-important de pouvoir en administrer l'un sans l'autre.

Prenons un exemple. L'opium, l'extrait des pavots, qui endort, calme la douleur et diminue la sécrétion des intestins, mais qui possède aussi des propriétés toxiques et peut provoquer

(1 Voir *Moniteur scientifique*, livraisons de mars, avril, mai et juin 1874.

des convulsions, renferme un nombre considérable d'alcaloïdes qui possèdent ces propriétés à un plus ou moins haut degré, ou même pas du tout. C'est ainsi que l'action endormante, rangée d'après son degré d'énergie, est possédée par les substances suivantes : morphine, narcéine ($C^{23}H^{29}NO^{9}$), codéine. Les autres alcaloïdes ne sont pas soporifiques. Quant à la propriété de pouvoir calmer la douleur, nous trouvons : morphine, narcéine, thébaïne ($C^{19}H^{21}NO^{3}$), papavérine ($C^{20}H^{21}NO^{4}$), codéine (?), narcotine (?); diminuant la sécrétion (anexosmotique) : morphine, narcéine; les autres alcaloïdes ont plutôt un effet contraire; toxique : morphine, thébaïne, codéine, papavérine, narcéine, narcotine; provoquant des convulsions : thébaïne, papavérine, narcotine, codéine, morphine; la *narcéine* est sans action convulsivante.

Il est donc très-naturel que l'opium, — qui contient, en outre des alcaloïdes cités, encore plusieurs autres tels que la pseudo ou oxymorphine ($C^{17}H^{19}NO^{4}$), la cryptopine ($C^{25}H^{25}NO^{5}$), la méconine $C^{10}H^{10}O^{4}$, la laudanine, la lauthopine, la codamine, la *cotarnine* ($C^{12}H^{15}NO^{3}$), la protopine, la laudanosine, l'hydrocotarnine et l'acide méconique $\left(C^{7}H^{4}O^{7} = C^{4}HO(CO^{2}H)^{3}\right)$, — possède une action tout autre que les alcaloïdes isolés ou leurs sels préparés à l'état de pureté. Nous avons pris pour exemple l'opium parce que sa composition a été élucidée dans ces derniers temps par un très-beau travail de M. O. Hesse, travail dont les résultats pratiques ont été démontrés, dans la Rotonde, par l'exposition de M. Jobst, de Stuttgard, et que d'autre part, en France, MM. Claude Bernard, Rabuteau et Bouchut (1) ont publié des recherches importantes sur les propriétés physiologiques de ses différents alcaloïdes.

Le chimiste ne s'arrête cependant pas toujours à l'isolement des principes actifs des drogues; souvent il les soumet aux réactifs les plus différents, qui donnent naissance à des substances nouvelles, douées souvent de propriétés toutes différentes.

Pour en rester à notre exemple, rappelons que la morphine est changée par l'acide sulfurique ou chlorhydrique fumant en apomorphine ($C^{17}H^{17}NO^{2}$)

$$C^{17}H^{19}NO^{3} = C^{17}H^{17}NO^{2} + H^{2}O$$

dont l'action physiologique est toute différente. Déjà à une très-faible dose elle provoque, avec rapidité, des vomissements et l'abattement, mais qui passent vite et sans laisser de suites fâcheuses. Aussi l'apomorphine s'est-elle bientôt introduite dans la thérapeutique

Par l'union de l'iodure de méthyle ($CH^{3}I$) à la strychnine, il se forme un alcaloïde nouveau qui n'a plus de goût amer, qui, pris à l'intérieur, n'est pas vénéneux et qui montre, lorsqu'on l'injecte sous la peau, une grande ressemblance, par son action paralysante, avec le curare ou poison des flèches.

Parmi les triomphes les plus éclatants de la chimie, auxquels les théories nouvelles ont contribué pour beaucoup, nous devons compter surtout la préparation artificielle par synthèse d'un grand nombre de substances organiques se trouvant dans la nature ou tout à fait nouvelles. Plusieurs d'entre elles sont douées de propriétés physiologiques très-remarquables et ont trouvé, en conséquence, un emploi utile dans la thérapeutique. C'est ainsi qu'on prépare, par oxydation avec l'esprit de bois, l'acide formique :

$$\underbrace{CH^{3}OH}_{\text{Alcool méthylique.}} + O = \underbrace{C\left\{\begin{matrix}-H\\=O\\-OH\end{matrix}\right\}}_{\text{Acide formique.}} + H^{2}O$$

Avec l'alcool : l'aldéhyde et l'acide acétique :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CH^{3}\\|\\CH^{2}OH\end{matrix}\right\}}_{\text{Alcool.}} + O = \underbrace{\left\{\begin{matrix}CH^{3}\\|\\COH\end{matrix}\right\}}_{\text{Aldéhyde.}} + H^{2}O$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CH^{3}\\|\\CH^{2}OH\end{matrix}\right\}}_{\text{Alcool.}} + O^{2} = \underbrace{\left\{\begin{matrix}CH^{3}\\|\\COOH\end{matrix}\right\}}_{\text{Acide acétique.}} + H^{2}O$$

(1) *Moniteur scientifique*, 1872, p. 578 et 806.

Par action chlorurante : le chloroforme, le chloral et l'hydrate de chloral :

$$\underbrace{2\left\{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^2OH\end{matrix}\right\}}_{\text{Alcool.}} + 4Cl^2 = \underbrace{\left\{\begin{matrix}CCl^3\\|\\CH(OH)^2\end{matrix}\right\}}_{\text{Hydrate de chloral.}} + \underbrace{\left\{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH^2Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{Chlorure d'éthyle.}} + 4HCl$$

$$\underbrace{\left\{\begin{matrix}CCl^3\\|\\CH(OH)^2\end{matrix}\right\}}_{\text{Hydrate de chloral.}} = H^2O + \underbrace{\left\{\begin{matrix}CCl^3\\|\\COH\end{matrix}\right\}}_{\text{Chloral anhydre.}}$$

$$\underbrace{\left\{\begin{matrix}CCl^3\\|\\COH\end{matrix}\right\}}_{\text{Chloral anhydre.}} + KOH = \underbrace{CCl^3H}_{\text{Chloroforme.}} + \underbrace{C\left\{\begin{matrix}-H\\=O\\-OK\end{matrix}\right.}_{\text{Formiate de potasse.}}$$

Avec les huiles pesantes de vin, on prépare l'acide valérianique :

$$\underbrace{CH^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH\\|\\CH^2\\|\\CH^2OH\end{matrix}\right.}_{\text{Alcool amylique.}} + 2O = \underbrace{\left\{\begin{matrix}CH^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\|\\CH\\|\\CH^2\\|\\COOH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.}_{\text{Acide valérianique.}}$$

Avec le sucre, par fermentation : les acides lactique et butyrique :

$$\underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{Glucose.}} = \underbrace{2C^3H^6O^3}_{\text{Acide lactique.}}$$

$$\underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{Glucose.}} = \underbrace{C^4H^8O^2}_{\text{Acide butyrique.}} + 2CO^2 + 4H$$

L'acide malique fournit également, par fermentation, l'acide succinique :

$$\underbrace{3C^4H^6O^5}_{\text{Acide malique.}} = \underbrace{2C^4H^6O^4}_{\text{Acide succinique.}} + \underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Acide acétique.}} + 2CO^2 + H^2O$$

ou peut-être, d'après M. Monoyer :

$$\underbrace{2C^4H^6O^5}_{\text{Acide malique.}} = \underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Acide succinique.}} + \underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Acide acétique.}} + 2CO^2 + H^2$$

Dans la distillation de la houille prennent naissance : la benzine C^6H^6, le toluène C^7H^8, le phénol C^6H^6O, le cressol C^7H^8O, l'aniline C^6H^7N, la naphtaline $C^{10}H^8$, l'anthracène $C^{14}H^{10}$, etc., qu'on retire du goudron de houille.

Avec le toluène, on prépare le chlorure de benzyle C^7H^7Cl et avec celui-ci l'essence d'amandes amères artificielle C^7H^6O, identique à celle qui se trouve dans la nature, ainsi que l'acide benzoïque.

$$\underbrace{\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\|\\CH^3\end{matrix}\right\}}_{\text{Toluène.}} + Cl^2 = \underbrace{\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\|\\CH^2Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{Chlorure de benzyle.}}$$

$$\underbrace{\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\|\\CH^2Cl\end{matrix}\right\}}_{\text{Chlorure de benzyle.}} + \underbrace{Pb\left\{\begin{matrix}-ONO^2\\-ONO^2\end{matrix}\right\}}_{\text{Nitrate de plomb.}} = \underbrace{2\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\|\\COH\end{matrix}\right\}}_{\text{Essence d'amandes amères.}} + PbCl^2 + H^2O + N^2O^3$$

Les corps gras du règne végétal et animal nous fournissent la glycérine :

$$\left(C^3H^8O^3 = C^3H^5(OH)^3\right)$$

L'esence de moutarde noire n'est autre chose que le pseudosulfocyanate d'allyle :

$$C\begin{cases} = S \\ = NC^3H^5 \end{cases};$$

elle a été préparée synthétiquement, par MM. Berthelot et de Luca, par l'action de l'iodure d'allyle sur le sulfocyanate d'argent.

$$\underbrace{C^3H^5I}_{\text{Iodure allylique.}} + \underbrace{C\begin{cases} = S \\ = NAg \end{cases}}_{\text{Sulfocyanure argentique.}} = \underbrace{C\begin{cases} = S \\ = NC^3H^5 \end{cases}}_{\text{Essence de moutarde noire.}} + AgI$$

L'huile de *cochlearia officinalis* est un pseudosulfocyanate de butyle et correspond, comme M. Hofmann vient de le démontrer par une synthèse toute récente (1), à l'alcool butylique secondaire.

Sa formule est donc :

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ C\begin{cases} - H \\ - N = CS \end{cases} \\ | \\ CH^2 \end{array} \qquad \text{ou} \qquad C\begin{cases} = SCH^3 \\ \quad | \\ \quad CH^2 \\ \quad | \\ = NCH \\ \quad | \\ \quad CH^3 \end{cases}$$

L'huile du *tropæolum majus* est le nitrile de l'acide phénylacétique (Hofmann) :

$$\begin{array}{l} C^6H^5 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CN \end{array}$$

Celle du *nasturtium officinale*, le nitrile de l'acide phénylpropionique (Hofmann) :

$$\begin{array}{l} C^6H^5 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CN \end{array}$$

La vanilline, principe odorant de la vanille, est, d'après MM. Tiemann et Haarmann (2), l'éther méthylique de l'aldéhyde protocatéchique :

$$C^6H^3\begin{cases} - OH \\ - OCH^3 \\ - COH \end{cases}$$

et a été obtenue artificiellement par l'oxydation avec le bichromate de potasse et l'acide sulfurique de la coniférine, qui, elle-même, fut démontrée être une combinaison de l'éther éthylméthylique de l'aldéhyde protocatéchique avec la glucose (3) :

$$C^6H^3\begin{cases} - OCH^3 \\ - OC^2H^5 \\ - COH \end{cases} + C^6H^{12}O^6 - H^2O = \underbrace{C^{16}H^{22}O^8}_{\text{Coniférine.}}$$

L'urée s'obtient en chauffant son isomère, le cyanate d'ammoniaque :

$$\underbrace{C\begin{cases} - ONH^4 \\ \equiv N \end{cases}}_{\substack{\text{Cyanate} \\ \text{ammonique.}}} = \underbrace{C\begin{cases} NH^2 \\ = O \\ NH^2 \end{cases}}_{\text{Urée.}} \qquad \text{ou bien} \qquad \begin{array}{l} C = O \\ \| \\ NH^2 \\ | \\ NH^2 \end{array}$$

(D'après Kolbe.)

La coumarine, principe odorant de l'*asperula odorata* et des fèves de Tonka, *dipterix odorata*, s'obtient artificiellement en chauffant le sel de soude de l'aldéhyde salycilique avec l'anhydride acétique :

---

(1) *Berliner Berichte*, avril 1874, t. VII, p. 513, et *Moniteur scientifique*, juin 1874, p. 564.

(2) *Berliner Berichte*, mai 1874, t. VII, p. 608.

(3) Voir *Moniteur scientifique*, juin 1874, p. 564 - 586.

$$\underbrace{C^6H^4\begin{cases}O\\CHO\end{cases}}_{\text{Salicylaldéhyde sodique.}} + \underbrace{\begin{cases}C^2H^3O-\\C^2H^3O-\end{cases}O}_{\text{Anhydride acétique.}} = \underbrace{C^6H^4\begin{cases}O-CO\\CH=CH\end{cases}}_{\text{Coumarine.}} + \underbrace{C^2H^3NaO^2}_{\text{Acétate sodique.}} + \underbrace{H^2O}_{\text{Eau.}}$$

Le poison de la ciguë, la coniine, a été obtenu par M. Schiff en faisant agir l'aldéhyde isobutylique :

$$C^4H^8O = \left\{\begin{matrix}CH^3\\-CH\\COH\end{matrix}\right.$$

sur l'ammoniaque alcoolique ; il se forme d'abord la dibutyraldine qui, distillée, se dédouble en eau et en coniine :

$$\underbrace{2C^4H^8O}_{\text{Aldéhyde isobutylique.}} + \underbrace{NH^3}_{\text{Ammoniaque.}} = \underbrace{N\begin{cases}-H\\-C^4H^8\\-C^4H^8O\end{cases}}_{\text{Dibutyraldine.}} + H^2O$$

$$\underbrace{N\begin{cases}H\\C^4H^8\\C^4H^8O\end{cases}}_{\text{Dibutyraldine.}} = H^2O + \underbrace{N\begin{cases}-H\\-C^4H^7\\-C^4H^7\end{cases}}_{\text{Coniine.}}$$

La taurine, contenue dans la bile et dans les tissus des poumons, est l'acide amidoéthylsulfurique, et s'obtient en chauffant l'iséthionate d'ammoniaque, préparé lui-même au moyen de l'esprit de vin et de l'anhydride sulfurique.

$$\underbrace{\begin{matrix}CH^3\\CH^2OH\end{matrix}}_{\text{Alcool.}} + SO^3 = \underbrace{\begin{matrix}CH^2SO^3H\\CH^2OH\end{matrix}}_{\text{Acide iséthionique.}}$$

$$\underbrace{\begin{matrix}CH^2SO^3NH^4\\CH^2OH\end{matrix}}_{\text{Iséthionate d'ammoniaque.}} = H^2O + \underbrace{\begin{matrix}CH^2SO^3H\\CH^2NH^2\end{matrix}}_{\text{Taurine.}}$$

La sarcosine des tissus animaux est le produit de la réaction de la méthylamine sur l'acide chloracétique :

$$\underbrace{\begin{matrix}CH^2Cl\\COOH\end{matrix}}_{\text{Acide chloracétique.}} + \underbrace{N\begin{cases}-CH^3\\=H^2\end{cases}}_{\text{Méthylamine.}} = \underbrace{\begin{matrix}CH^2N\begin{cases}-CH^3\\-H\end{cases}\\COOH\end{matrix}}_{\text{Chlorhydrate de sarcosine.}} + HCl$$

La créatine, contenue également dans la chair musculaire, a été obtenue par la réaction de la cyanamide sur la sarcosine :

$$\underbrace{\begin{matrix}CH^2N\begin{cases}-CH^3\\-H\end{cases}\\COOH\end{matrix}}_{\text{Sarcosine.}} + \underbrace{CN.NH^2}_{\text{Cyanamide.}} = \underbrace{\begin{matrix}CH^2N\begin{cases}-CH^3\\-CNH\\NH^2\end{cases}\\COOH\end{matrix}}_{\text{Créatine.}}$$

La choline, qui se trouve dans la bile, dans le cerveau, dans le jaune d'œuf, se prépare artificiellement par l'action de la triméthylamine sur l'oxyde d'éthylène :

$$\underbrace{\begin{matrix}CH^2\\CH^2\end{matrix}O}_{\text{Oxyde d'éthylène.}} + \underbrace{N(CH^3)^3}_{\text{Triméthylamine.}} + H^2O = \underbrace{\begin{matrix}CH^2OH\\CH^2N(CH^3)^3OH\end{matrix}}_{\text{Choline.}}$$

Par oxydation, la choline fournit l'oxycholine ou bétaïne :

$$\begin{array}{l}\mathrm{COOH}\\ \mathrm{CH^2N(CH^3)^3OH}\end{array}$$

qui se trouve dans les mélasses de betteraves et s'obtient synthétiquement en faisant agir la triméthylamine sur l'acide monochloracétique :

$$\underbrace{\left\{\begin{array}{l}\mathrm{COOH}\\ \mathrm{CH^2Cl}\end{array}\right.}_{\text{Acide monochloracétique.}} + \underbrace{\mathrm{N(CH^3)^3}}_{\text{Triméthylamine.}} = \underbrace{\left\{\begin{array}{l}\mathrm{COOH}\\ \mathrm{CH^2N(CH^3)^3Cl}\end{array}\right.}_{\text{Chlorhydrate de bétaïne.}}$$

Ces exemples, auxquels on en pourrait ajouter encore beaucoup d'autres, nous donnent le droit d'espérer que, dans un temps peut-être très-rapproché, nous réussirons à préparer par synthèse de nombreuses substances médicales qu'on retire à présent des drogues, peut-être même la quinine ou la morphine, tout aussi bien que nous fabriquons maintenant industriellement avec l'anthracène du goudron, l'alizarine, la matière colorante de la garance, découverte qui compte au nombre des plus belles de la science moderne et dont l'Exposition de Vienne a montré la portée et l'étendue.

Nous avons à mentionner maintenant encore quelques substances qui, à cause de leurs actions physiologiques et thérapeutiques, ont appelé sur elles l'attention des médecins et des chimistes.

En première ligne, l'hydrate de chloral.

On connaissait déjà depuis assez longtemps et on employait, dans la médecine, l'action anesthésique de l'éther, du chloroforme, du chlorure d'éthylène, de la kérosolène (parties les plus volatiles du pétrole brut, contenant surtout les carbures saturés de la série du méthane, le propane, le butane, le pentane), ainsi que du protoxyde d'azote proposé il y a déjà une série d'années, et rentré dans ces derniers temps dans la pratique. En 1869, le docteur Liebreich appela l'attention sur les effets remarquables et, sous beaucoup de rapports, bienfaisants qu'exerce l'hydrate de chloral sur l'organisme animal et humain, effets qui sont dus probablement à sa décomposition en chloroforme et acide formique lorsqu'il est mis en contact avec les liquides alcalins du sang. L'emploi de ce médicament s'est généralisé d'une façon si étonnante qu'aujourd'hui les différentes fabriques en préparent environ 1,000 kilogrammes par jour.

On employait depuis longtemps comme antiseptiques le chlorure de chaux, les hypochlorites alcalins, les acides nitreux et sulfureux, ainsi que la créosote et le phénol. Dans ces derniers temps, l'emploi du phénol (ou acide phénique) soit pur, soit uni à la chaux ou aux alcalis, soit mélangé à des huiles de goudron (huiles brutes de créosote) a augmenté de beaucoup.

La fabrication du phénol pur et cristallisé, due surtout à un excellent chimiste anglais décédé récemment, M. Crace-Calvert, qui permet aussi l'emploi de cette substance comme médicament à l'intérieur, y a contribué pour une large part.

Le permanganate et le chlorate de potasse, sels très-riches en oxygène et qui l'abandonnent avec facilité, ont reçu, à côté d'autres applications, un emploi utile dans le traitement des blessures suppurantes.

Les propriétés antiseptiques et antifermentescibles de l'acide borique et de ses sels ont également été utilisées. Une maison suédoise, à Upsala, avait exposé ces préparations en grande abondance, de façon à sauter aux yeux et à faire réclame, et leur donnait les noms d'*aseptine* et d'*amykos* (dans ce dernier, l'essence de clous de girofles joue aussi un certain rôle).

Mentionnons encore les applications nombreuses de la glycérine, ainsi que les expériences exécutées sur l'action des hypophosphites, des pyro et métaphosphates, du bromure de calcium, de la triméthylamine (propylamine), de l'apomorphine, de la digitaline pure, du haschich, de la pepsine, de l'extrait de Lobélia, du curare ou poison des flèches, de l'huile de l'eucalyptus (*eucalyptus globulus*), de l'hydrate de chloral crotonique :

$$\left(C^4H^5Cl^3O^2 = \begin{cases} CCl^3 \\ CH \\ CH \\ C \begin{cases} -H \\ =(OH)^2 \end{cases} \end{cases} \right)$$

du camphore bibromé : $(C^{10}H^{14}Br^2O)$;

du sublimé éthylique : $\left(Hg \begin{cases} -C^2H^5 \\ -Cl \end{cases}\right)$, etc., etc.

L'eucalyptus, arbre originaire de l'Océanie, mérite aussi d'attirer l'attention. On connaît la richesse de ses feuilles en huile essentielle et de son bois en tannin. La première donne de très-bons resultats contre la fièvre intermittente, surtout lorsque l'organisme ne supporte plus les alcaloïdes du quinquina.

L'action assainissante de l'*eucalyptus globulus* est due probablement surtout à cette huile essentielle qui, en se répandant dans l'air, détruirait les miasmes. La culture de cet arbre, dont le développement est des plus rapides et qui fournit un bois excellent pour les constructions, est donc très-recommandable pour les contrées soumises à la malaria. En Algérie, il couvre déjà un espace de 300 à 400 hectares, et, dans les Maremmes de la Toscane et dans la campagne de Rome, on va, paraît-il, le planter en très-grand nombre.

Rien d'étonnant, par conséquent, que la pharmacie s'en soit bientôt emparée et en ait extrait les préparations les plus diverses, comme le montraient surtout MM. Delpech et Ardesson dans la section française de l'Exposition. M. Gastinel Bey l'a également introduit en Égypte et en a extrait, en outre des autres produits, une substance résineuse ; cependant la teinture (alcoolique) et l'huile essentielle suffiront sans doute pour les applications médicales.

Dans la pharmacie se répand de plus en plus l'usage d'entourer de substances insipides et facilement solubles et digestibles les matières d'une odeur ou d'un goût désagréable, ou se décomposant facilement par la lumière ou l'action oxydante de l'air, par exemple l'asa fœtida, le baume de copahu, l'huile de foie de morue, les composés d'iode ou de protoxyde de fer. On prépare ainsi des pastilles, des biscuits, des tablettes, des capsules, avec de la gélatine ou du gluten ; et souvent aussi on entoure les pilules ou bien de gélatine (ce qui empêche aussi la masse qui compose la pilule de se dessécher), ou bien d'un enduit de sucre ou de farine de maïs souvent coloré de façons différentes.

La tendance à faire de la préparation d'un grand nombre de médicaments des spécialités a augmenté à vue d'œil dans ces derniers temps. On discute encore la question si c'est pour la pharmacie, en général, un avantage ou un désavantage. On ne peut contester que la production en grand facilite l'emploi des machines ou moyens mécaniques déjà usités dans la chimie appliquée et la technologie, tels que moulins, appareils à pulvériser, à évaporer et à concentrer des extraits dans le vide, appareils à extraction continue, substitution d'engins mécaniques à la main d'homme pour étendre d'une façon plus unie les préparations pharmaceutiques sur la toile, le cuir ou le papier (sparadraps, emplâtres).

Une préparation vésicante, exposée pour la première fois à Paris, en 1867, par Rigollot, paraît avoir eu beaucoup de succès. On la prépare de la façon suivante : La moutarde noire pulvérisée est d'abord débarrassée, par forte pression, de son huile grasse inactive, puis collée d'une façon bien égale sur du papier au moyen d'une solution de caoutchouc dans le sulfure de carbone. Il suffit de plonger les feuilles pendant peu de temps dans l'eau froide ou tiède et de les appliquer alors sur la peau pour produire une action vésicante.

Les préparations de pepsine et la pepsine même, l'acide phénique et ses dérivés, les huiles essentielles, les produits de distillation de plantes avec l'eau, et surtout les alcaloïdes, étaient représentés en grand nombre.

Pour ce qui concerne les matières premières, tant naturelles qu'artificielles, employées dans la parfumerie, leur nombre s'est accru de quelques nouveaux représentants.

Les méthodes pour préparer les parfums qui sont contenus dans les plantes, par pression, par distillation, par macération et par absorption (enfleurage) n'ont pas réalisé de progrès sensible depuis 1867 ; mais les procédés et les appareils perfectionnés se sont répandu

davantage et ont trouvé un emploi plus fréquent. Ainsi, on emploie maintenant pour fabriquer les essences, l'appareil distillatoire de Dress, Heywood et Baron, qui est construit de telle façon que, de l'eau et des essences condensées dans le serpentin, l'eau seule retourne toujours dans l'alambic, tandis que l'huile odorante parvient dans le récipient. On peut, de cette façon, distiller les huiles essentielles d'une très-grande masse de plantes avec une quantité d'eau relativement assez faible.

Pour la macération ou l'infusion, on emploie l'appareil de Piver qui épuise méthodiquement les fleurs par des graisses animales ou végétales à chaud, et atteint ainsi le double but d'enlever en très-peu de temps tout leur parfum aux fleurs et, d'autre part, d'obtenir des matières grasses très-chargées de matières odorantes.

Comme les graisses et les huiles deviennent facilement rances, c'est certainement un progrès notable de leur avoir substitué, dans ces dernières années, la paraffine pure. Les matières odorantes sont enlevées à ces graisses ou huiles à l'aide de l'alcool.

On peut, d'ailleurs, aussi extraire les odeurs des feuilles avec de la benzine de pétrole purifiée et bouillant à basse température ou avec le sulfure de carbone.

Pour l'absorption (enfleurage), on emploie aussi avec avantage un appareil dû à Piver. La graisse, pressée en minces filets semblables à ceux de vermicelles, y est étendue sur des toiles métalliques adaptées à des cadres en bois; d'autre part, les fleurs sont répandues sur des plaques en métal percées de trous; ces plaques alternent avec les cadres dans deux armoires rectangulaires très-hautes, fermées hermétiquement et communiquant en bas de telle façon qu'on peut faire passer une certaine quantité d'air, d'une manière continue en faible courant à l'aide de deux soufflets, dont l'un aspire pendant que l'autre presse, d'une armoire dans l'autre successivement à travers toutes les couches de graisse ou de fleurs. L'air se charge de parfums et les abandonne, au bout de peu de temps, à la graisse jusqu'à ce que celle-ci en soit complétement saturée.

Les parfums artificiels qui jusqu'à présent appartenaient presque exclusivement aux classes des composés nitrés et des éthers, s'enrichiront, sans doute prochainement, de quelques combinaisons appartenant au groupe des acétones ou kétones. (*La suite prochainement.*)

BREVETS D'INVENTION.

SOCIÉTÉ ANONYME DES MANUFACTURES DE GLACES ET PRODUITS CHIMIQUES DE SAINT-GOBAIN, CHAUNY ET CIREY. — Brevet du 28 février 1874, sous le n° 102,377, pour un *Procédé de traitement du sulfate de soude et utilisation de ses dérivés.*

On fait réagir l'acide silicique sur le sulfate de soude en présence du charbon à haute température. La formule suivante rend compte du résultat final de la réaction.

$$SiO^3 + 2(SO^3,NaO) + C^4 = 4CO + S + SO^2 + SiO^3,2NaO.$$

Peut-être cette réaction doit-elle être dédoublée comme il suit :

D'une part : $SO^3,NaO + 4C = NaS + 4CO.$

De l'autre : $SiO^3 + SO^3,NaO + SNa = SiO^3,2NaO + S + SO^2.$

1° On voit que l'on récupère à l'état libre la moitié du soufre contenu dans le sulfate de soude employé. Cet élément est recueilli directement dans la chambre de condensation ordinaire.

2° L'acide sulfureux est conduit dans les chambres de plomb ou sert à tout autre usage.

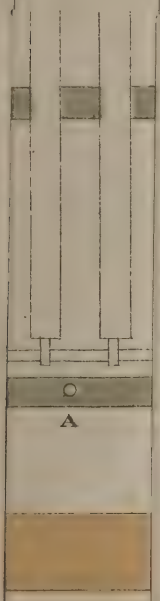
On opère dans une cornue réfractaire analogue à celles employées dans la fabrication du cristal. Cet appareil est chauffé dans un four à gaz et fonctionne d'une manière continue.

Il est muni à sa partie supérieure d'un col destiné à livrer passage aux vapeurs et il porte à sa partie inférieure une ouverture qui est bouchée pendant l'opération et qui est piquée au moment de la coulée du silicate de soude.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

45003 PARIS. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE, et COCK, rue de Rivoli, 144.

TIONSIDE (LANCASHIRE.)

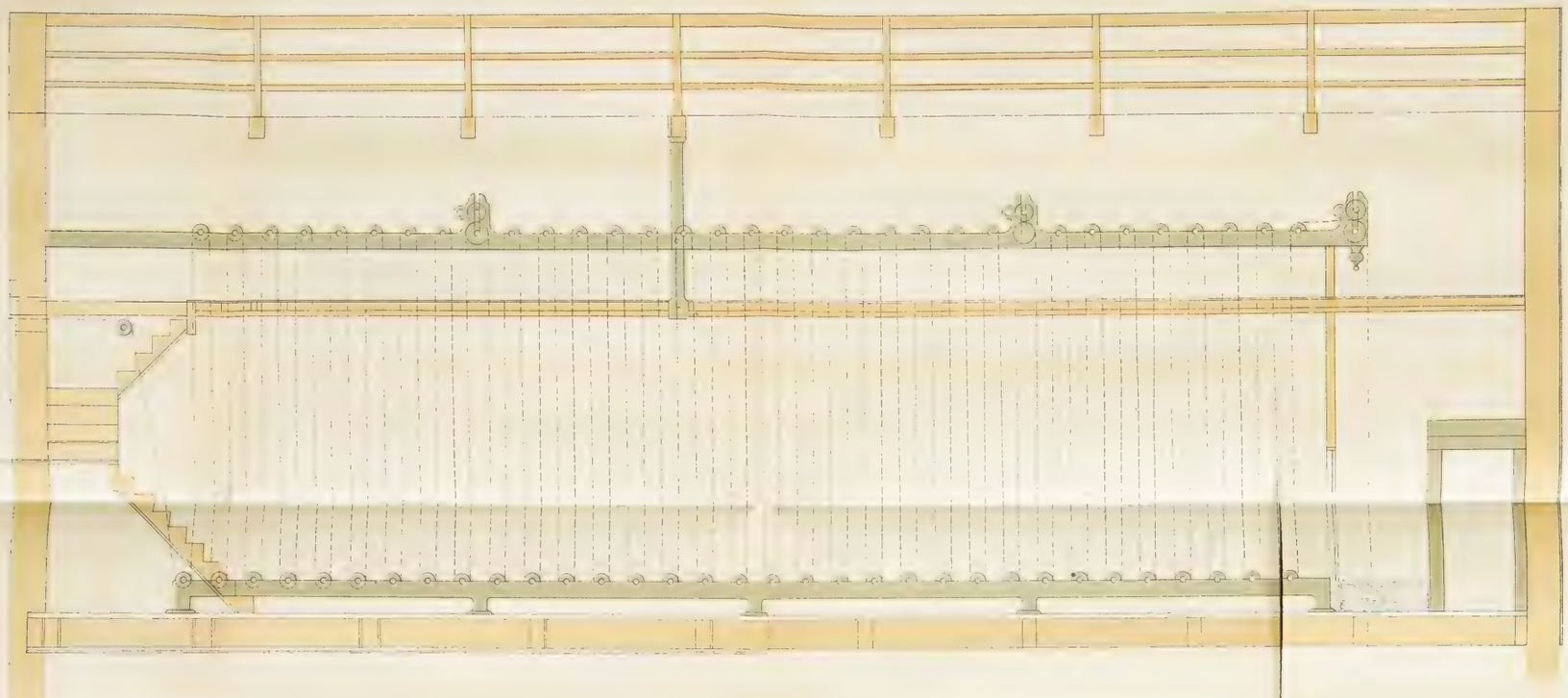


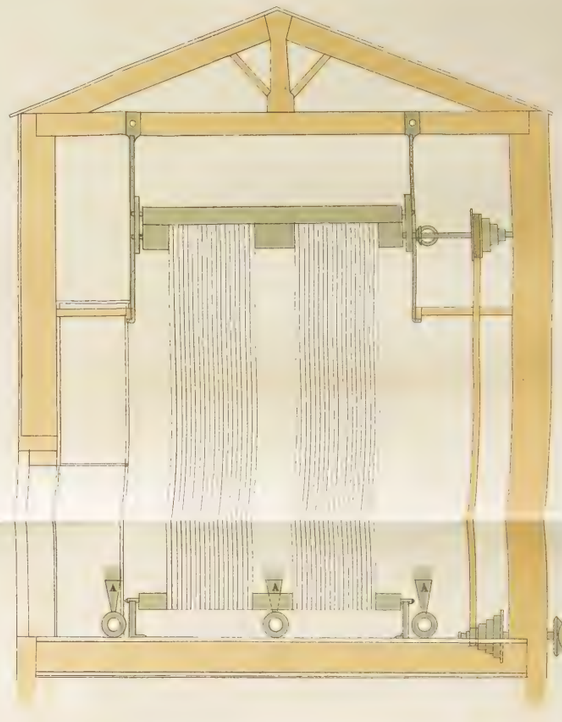
Echelle au 48ème

Lith. Hermet, 7. Pas. Dauphine. Paris.

APPAREIL D'OXIDATION CONTINUE FONCTIONNANT CHEZ Mrs BUTTERWORTH & BROOKS à SUNYSIDE (LANCASHIRE)

Moniteur scientifique Juillet 1874.





Echelle au 48ème

Lith Hermet, 7 Pas Dauphine. Paris

LIBERTÉ. — ÉGALITÉ. — FRATERNITÉ.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE.

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES.

Travaux publiés à l'étranger.

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES.

JOURNAL MENSUEL.

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.
On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

392e Livraison. AOUT. Année 1874.

SOMMAIRE.

Pages

Une nouvelle physiologie ; par M. Ch. Blondeau..... 691
Du rôle que joue le sang dans l'économie..... 691
La Chimie céleste. — Conférence de M. Norman Lockyer..... 705
Sur la théorie de la formation des nitres au Pérou ; par M. Antony Guyard..... 718
Sur la lupuline ; par M. le docteur Griessmayer..... 721
La fabrication industrielle du chlorure de chaux et les dernières publications à ce sujet ; par M. F. K..... 725
Réponse à cet article ; par MM. le docteur E. Richter et G. Junker..... 729
Le thallium ; sa provenance et sa fabrication ; par M. W. Crookes... 733
Fabrication du beurre artificiel aux États-Unis..... 736
Les produits chimiques à l'Exposition universelle de Vienne (suite). — Expositions spéciales des différents pays ; par M. Emile Kopp..... 739
Le pyrogallol en présence des sels de fer (suite) ; par M. E. Jacquemin. 743
Note sur les matières albuminoïdes ; par M. A. Commaille..... 745
Du rôle des sels dans l'action des eaux potables sur le plomb ; par M. Fordos..... 746
Note sur l'emploi de la grenaille de fer pour remplacer la grenaille de plomb dans le rinçage des bouteilles ; par M. Fordos.... 748
Des moyens de découvrir le sucre de raisin, en présence de la dextrine et des corps de la même famille ; par M. C. Barfœd..... 751
Comptes-rendus des mémoires publiés dans le Bulletin de la Société chimique de Berlin ; par M. F. Reverdin..... 754
Leçons sur la fabrication de la bière (III, suite)..... 757
Académie des sciences..... 767
SÉANCE DU 22 JUIN. — Nomination de trois nouveaux membres pour faire partie de la Commission du Phylloxera. — Recherches sur la dissolution ; par M. Berthelot. — De l'application des théories thermo-chimiques aux poudres de guerre ; par M. le capitaine Castan. — Emploi de l'acide phénique pour la préparation des bois ; par M. Boucherie fils. — Emploi du sulfure de carbone contre le Phylloxera ; par M. Fouque. — Un gisement nouveau de nodules de phosphate de chaux ; par M. Guil-

Pages

lemard. — Action de la chaleur sur les carbures isomères de l'anthracène et leurs hydrures. — Comité secret pour examiner les titres des candidats à la vacance de la section de botanique..... 767

Séance du 29 Juin. — Lettre de S. M. Don Pedro au général Morin, au sujet du télégraphe électrique établi au Brésil. — Sur une propriété nouvelle du rhodium métallique; par M. H. Deville. — Sur les spectres des vapeurs; par M. Lockyer. — Deux nouvelles observations de morsures de vipères. — Élection de M. Chatin. — Rapport sur l'état des préparatifs pour observer le passage de Vénus. — Rapport de M. Bouley sur les mesures à prendre pour les vignes atteintes du Phylloxera : le feu ou l'eau. — Sur la température du Soleil; par M. J. Violle. — Ce qu'elle peut être, d'après M. H. Deville, ou d'après M. Berthelot. — M. Monestier réclame le sulfure de carbone mélangé à des alcalis, comme lui appartenant. — M. Lecoq de Boisbaudran. — M. Scheurer-Kestner. — Sur la phosphorescence du phosphore, du soufre et de l'arsenic; par M. Joubert. — Sur la composition d'un calcul intestinal d'esturgeon contenant de la lithine. — Action de l'acide phénique sur les cadavres. — Projet d'imprimer les observations de M. Coulvier-Gravier..... 770

Séance du 6 Juillet. — M. de Candolle est confirmé dans son élection d'associé libre. — M. d'Abbadie propose qu'on remercie M. Dumas d'une manière toute particulière pour son zèle dans l'expédition du passage de Vénus; c'est ce que fait M. Le Verrier, à sa manière. — M. Ch. Robin réclame contre le mot *contagion* employé à propos du Phylloxera. — Discussion inutile qui a lieu à ce sujet. — Critique du rapport par les journaux d'agriculture. — La comète Coggia. — Le colonel Laussedat rappelle qu'il a le premier employé la photographie dans les observations astronomiques; dont acte. — Sur une flûte néolithique trouvée par M. Ed. Piette. — Sur l'analyse de bières et de substances alimentaires exposées aux Champs-Élysées; par M. Ch. Mène. — Sur l'orage extraordinaire de grêle qui s'est abattu sur le département de l'Hérault; par M. J. Gay..... 774

Séance du 13 Juillet. — Confirmation de l'élection de M. Chatin. — Nouveau mémoire de M. Becquerel. — Nouvelles communications de chercheurs pour détruire le Phylloxera. — M. Élie de Beaumont, qui a voté le rapport Bouley, voudrait qu'on essayât la neige contre cet insecte. — Lettre de M. Tchébichef, qui remercie l'Académie de son élection d'associé libre. — Nouveau procédé pour reconnaître l'arsenic et le distinguer de l'antimoine; par MM. Mayençon et Bergeret. — Action de la chaleur sur les carbures isomères de l'anthracène et leurs hydrures; par M. Barbier. — Action des sels des acides biliaires sur l'économie; par MM. Ritter et Felz. — Le pavillon du progrès et le laboratoire Ch. Mène..... 777

Faits divers..... 779

Promotions et nominations dans la Légion d'honneur, à la suite de l'Exposition de Vienne. — La conservation des fruits. — Procédés pour changer la couleur des fleurs. — Encre égyptienne. — Pension Pasteur..... 779

Brevets d'invention..... 783

Publications nouvelles..... 784

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Traité des matières colorantes artificielles dérivées du goudron de houille; par P. Bolley et E. Kopp, professeurs de chimie industrielle à l'École polytechnique de Zurich. Traduit de l'allemand et augmenté des travaux les plus récents par le docteur L. Gautier. — Paris, 1874. — 1 vol. grand in-8° de 450 pages, avec 26 belles gravures dans le texte. — Chez Savy, éditeur, 24, rue Hautefeuille. — Prix : 10 francs.

UNE NOUVELLE PHYSIOLOGIE [1].

Par M. Ch. Blondeau.

DU ROLE QUE JOUE LE SANG DANS L'ÉCONOMIE.

Le sang est le liquide qui joue le rôle le plus important dans l'économie animale, car c'est lui qui apporte en quelque sorte la vie aux organes, en leur donnant l'excitation qui les détermine à entrer en mouvement, qui les nourrit et entretient la chaleur nécessaire à l'exercice de leurs diverses fonctions ; et, en même temps, c'est le dépurateur au moyen duquel l'organisme parvient à se dépouiller des différentes substances, qui, après avoir servi à l'entretien et à la conservation de l'organisme, ne feraient plus que l'encombrer inutilement.

Pour que le sang puisse accomplir des fonctions si diverses, il faut qu'il soit toujours en mouvement, qu'il circule perpétuellement dans le corps, sans cela il ne tarderait pas à se vicier en séjournant dans les organes avec lesquels il se trouve en rapport, et ne pourrait plus jouer le rôle de liquide vivifiant et nourricier qu'il est destiné à remplir.

Le sang peut être comparé à un fleuve, dont l'action bienfaisante s'étend à toutes les parties du territoire qu'il arrose. C'est lui qui apporte, au moyen des canaux par lesquels il se déverse, la nourriture aux plantes qui se développent avec abondance sur ses bords ; c'est lui qui entretient la salubrité dans toute la région qu'il parcourt, en entraînant dans son cours toutes les immondices qui pourraient altérer la pureté de l'air environnant. Mais si on vient à arrêter le cours de ce fleuve, il inonde les plaines auxquelles il portait la vie et la fécondité, et les change en marécages, d'où s'exhalent des miasmes qui portent au loin la désolation et la mort. De même le liquide sanguin, tant qu'il est en mouvement, apporte la vie aux divers organes qu'il arrose dans son parcours, mais il engendre des germes mortels aussitôt que, par une cause quelconque, il vient à être arrêté dans sa marche.

Le sang entraîne dans son mouvement de petits globules ronds ou ovoïdes, à l'existence desquels se rattachent la plupart des phénomènes chimiques qui s'accomplissent dans l'économie. Ce sont ces globules qui, par leur multiplication, contribuent à l'accroissement des organes, qui président aux phénomènes de respiration, de fermentation, de combustion, qui ont lieu à l'intérieur de l'être vivant, et qui sont la source à laquelle il emprunte la chaleur nécessaire à la conservation de son existence. Ces globules sont eux-mêmes des êtres vivants et, à ce titre, ils se nourrissent et se multiplient au sein de l'organisme qu'ils entretiennent, en même temps qu'ils contribuent à opérer les divers changements qu'on y observe pendant la durée de l'existence.

1° *Le sang considéré comme cause de production de la chaleur animale.* — Le sang, disons-nous, est l'intermédiaire par lequel se produit la chaleur animale, sous l'influence de laquelle l'organisation a pu se former, et sans laquelle elle ne pourrait pas continuer à fonctionner. La chaleur est en effet indispensable pour que la vie se révèle, et que la force organisatrice exerce son action; elle est indispensable à l'exercice des différents organes dont elle est le stimulant le plus énergique ; enfin elle détermine toutes les réactions qui s'accomplissent dans le corps d'un animal, et à tous ces titres elle mérite de fixer l'attention du physiologiste, qui doit se demander comment cette chaleur se produit et s'entretient avec une constance et une uniformité si remarquables dans certains animaux, et chez l'homme en particulier. Les matières féculentes qui font partie des aliments, lorsqu'elles sont introduites dans l'estomac, y subissent une transformation qui, en les rendant solubles, leur permet de pénétrer dans le sang ; elles sont charriées par ce liquide et entraînées dans le foie, où elles se localisent et se transforment en une fécule animale que M. Claude Bernard a nommée *glycogène*. Dans cet organe, le glycogène éprouve une nouvelle transformation, il se convertit en glycose ou sucre de raisin, de telle sorte que le sang, qui pénètre dans le foie et qui ne con-

(1) Voir le numéro du *Moniteur scientifique* du mois d'avril 1874.

tenait alors qu'une quantité inappréciable de cette substance, en renferme au contraire une quantité fort notable, lorsqu'il sort de la glande par les veines sus-hépatiques. Le sucre, qui a pris naissance dans le foie, disparaît dans le cours de la circulation, et ne paraît laisser aucune trace de son passage dans l'économie, car, ainsi que nous venons de le dire, on n'en retrouve plus dans le sang de la veine-porte au moment où ce liquide s'apprête à traverser le foie pour continuer son mouvement circulatoire. C'est qu'en effet le sucre est détruit dans l'économie, qu'il y est brûlé ; mais pour que cette combustion puisse s'effectuer, il faut que de nouvelles réactions interviennent, et que le sucre éprouve une nouvelle métamorphose. Sous l'influence d'un ferment, qui n'est autre que les globules du sang, il subit la fermentation alcoolique, et se change en alcool et acide carbonique, et c'est le premier de ces corps qui, en brûlant, produit la chaleur nécessaire à l'entretien de la vie. L'exactitude de cette interprétation est rendue manifeste par l'effet que produisent les liqueurs alcooliques lorsqu'elles sont introduites dans l'économie, où elles disparaissent également. Tout le monde sait qu'elles produisent une élévation de température du corps, lequel a pour résultat d'activer la circulation et de réchauffer les membres engourdis par le froid.

La combustion de l'alcool, qui a lieu dans cette circonstance, a besoin pour se produire de la présence de l'oxygène de l'air, et c'est alors que nous allons reconnaître le rôle important que jouent les globules sanguins qui se trouvent en rapport avec ce fluide contenu dans les cellules du poumon, auquel ils empruntent l'oxygène, se chargent de ce gaz, et le transportent dans toutes les parties de l'économie où il rencontre de l'alcool que l'on trouve dans le sang et dans toutes les humeurs de l'économie, et qu'il brûle en le transformant d'abord en acide acétique, puis en acide carbonique et en eau, ainsi que cela a lieu lorsque l'alcool se trouve au contact de l'air et sous l'influence du ferment acétique.

La combustion de l'alcool, qui s'opère ainsi dans l'organisme, est la source principale à laquelle s'alimente la chaleur animale. C'est, du reste, ce que l'on peut reconnaître en évaluant la quantité de sucre qui se forme dans l'économie, et, par suite, la quantité d'alcool qui disparaît ; et on reconnaît que cet alcool produit en brûlant une quantité de chaleur sensiblement égale à celle qui est nécessaire pour maintenir le corps à la température convenable à l'exercice de ses différentes fonctions. Toutes les fois que les globules sanguins ne peuvent pas se charger de la quantité d'oxygène nécessaire à l'accomplissement de la fonction respiratoire, la mort est la conséquence de cette privation de l'élément comburant. C'est là ce qui arrive lorsque, par la constriction de la trachée-artère, on empêche l'air de parvenir dans l'intérieur du poumon, et c'est ce qui se produit également toutes les fois que, par une circonstance quelconque, ce fluide ne peut pas pénétrer jusqu'à l'organe respiratoire. Ainsi, lorsque le corps est plongé sous l'eau ou dans une atmosphère privée d'oxygène, le sang ne peut parvenir à se charger de ce gaz, il ne prend pas la couleur rutilante qui caractérise le sang revivifié, il reste à l'état de sang noir et chargé de l'acide carbonique dont il n'a pu se débarrasser ; dans ce cas, il devient un poison violent pour les organes dans lesquels il circule.

Jusqu'ici on n'a pas assigné à la chaleur animale toute l'importance qu'elle est appelée à jouer dans l'économie. On a bien cherché à déterminer l'action chimique par laquelle elle se produit, mais on a refusé de reconnaître les effets dont elle est la cause première dans les actes vitaux auxquels elle contribue toujours pour une bonne part. En premier lieu, la chaleur est l'excitant le plus efficace de la force vitale ; sans elle, cette force demeurerait inerte, c'est-à-dire qu'elle ne manifesterait son action par aucun fait extérieur, et c'est sous ce rapport qu'on a pu dire avec raison que la chaleur était l'âme du monde et le flambeau auquel s'allume la vie. Sans la chaleur, le germe de l'animal ou de la plante resterait dans l'inertie, car il attend, pour manifester sa vitalité, que ce fluide vienne le tirer de l'engourdissement dans lequel il persisterait indéfiniment, si cet agent ne venait le déterminer à agir.

C'est ainsi que le germe contenu dans l'œuf de l'oiseau demeure à l'état inerte, tant qu'il ne ressent pas l'action de la chaleur ; mais, aussitôt qu'il a pris la température du corps de la mère qui le couve, aussitôt la force vitale manifeste son action, le germe se multiplie en donnant naissance à une foule d'êtres semblables à lui-même, lesquels deviennent les matériaux à l'aide desquels la force organo-plastique sait constituer les différents organes de

l'animal. Lorsque le jeune oiseau sort de sa coquille, son organisation paraît achevée et pouvoir fonctionner, mais pour que la vie puisse se continuer, il faut qu'il trouve en lui-même les moyens de produire cette chaleur qui lui a été nécessaire pour constituer ses divers organes, lesquels ne demandent actuellement qu'à se développer. Pour que l'oiseau se complète, il faut que la force vitale continue son action, et, pour cela, il est nécessaire qu'il produise de la chaleur qui le maintienne à la température qu'a exigée sa formation. Le développement du corps ne peut avoir lieu qu'à cette condition, ainsi que le prouvent d'une manière évidente les animaux hibernants, lesquels s'endorment pendant tout le temps où leur corps est soumis à l'action du froid, et qui, pendant cette période de leur existence, ne prennent aucune nourriture, et où toutes leurs fonctions semblent suspendues, de telle sorte qu'on serait tenté de croire que la vie est revenue de nouveau à l'état latent.

Pour l'homme, comme pour tous les êtres vivants, l'organisme ne peut se former, son évolution ne peut se produire que par l'influence de la chaleur qu'ils doivent créer eux-mêmes, lorsqu'ils ne la reçoivent plus de la mère qui les a portés dans son sein.

Un agent qui agit d'une manière si efficace dans le développement de la vie, et dont l'action persiste pendant toute la durée de l'existence, doit produire des effets bien variés, et signaler sa présence par des phénomènes du plus grand intérêt, dont il nous semble qu'on n'a pas bien saisi toutes les relations qui les unissent à la production du calorique, et que nous allons nous efforcer de rechercher.

La chaleur nécessaire pour que l'organisation puisse se continuer, est celle à laquelle l'être a été exposé à l'origine de son existence. Ainsi, pour que l'enfant ait pu se former, il a fallu que le travail organogénique s'accomplît à la température du corps de la mère, et lorsque l'enfant est sorti de son sein, il a fallu encore, pour qu'il continue à vivre, qu'il soit capable de produire lui-même la chaleur qui lui est nécessaire. Cette même obligation lui est imposée pendant toute son existence et cela sous peine de mort.

Cette élévation de température, qu'il est chargé de produire, doit être constante et déterminée avec la plus grande précision, car quelques degrés en plus ou en moins suffiraient pour compromettre son existence. Ce qui, à bon droit, aurait lieu de surprendre, c'est la fixité de température que conserve le corps, même dans les circonstances que l'on croirait les plus propres à la faire varier. Ainsi la température du corps du Lapon, qui passe une partie de sa vie sous la neige, est sensiblement la même que celle de l'habitant de la zone torride, exposé aux rayons d'un soleil ardent. Un tel résultat doit cesser de nous étonner, lorsqu'on connaît les moyens ingénieux que la nature emploie pour conserver en toutes circonstances la température uniforme que l'on observe chez les animaux à sang chaud, et qui est nécessaire à l'accomplissement de leurs fonctions si variées. C'est en particulier pour soustraire le corps aux influences extérieures que les mécanismes employés dans l'organisation sont ingénieux, et une fois que nous en avons compris l'admirable disposition, il nous devient facile de nous rendre compte des moyens que la nature a à sa disposition pour combattre ces influences.

Lorsque le corps de l'homme est exposé à une basse température, il ressent en lui-même une sorte de torpeur qui a pour effet d'engourdir ses membres, qu'il éprouve de la peine à mouvoir. Une sorte de somnolence résulte de cet engourdissement, et s'il s'abandonne au besoin de sommeil qu'il éprouve, il ne tarde pas à succomber sous l'influence d'une paralysie qui envahit peu à peu tous ses membres. Un des moyens de résister à l'action du froid, consiste à se mettre en mouvement et à agiter ses membres, car le corps en mouvement développe de la chaleur, ainsi que tout le monde l'a observé. En effet, après une marche forcée, après un exercice violent, la température de notre corps s'élève, la sueur inonde notre front, et nous sommes même forcés de nous arrêter, si nous ne voulons pas compromettre notre existence. D'où provient cette forte élévation de température qui se manifeste en nous d'une manière si évidente? Elle provient d'une combustion plus active qui se produit dans le sang dont la circulation est activée, par suite de laquelle ce liquide, se mettant plus fréquemment en rapport avec l'air contenu dans les cellules du poumon, absorbe plus activement le fluide qui sert à alimenter cette combustion précipitée.

Mais comment se fait-il que le mouvement que nous imprimons à notre corps puisse déve-

lopper de la chaleur? Comment parvenons-nous à imprimer ce mouvement; est-il le principe ou la conséquence de la combustion plus active qui s'accomplit dans nos organes, et dont les effets se manifestent par une élévation de température dans toutes les parties du corps?

C'est ici que notre manière de voir diffère de l'opinion généralement admise, laquelle consiste à admettre que le mouvement est la cause de la chaleur dégagée. Nous allons chercher à établir que ce n'est pas le mouvement qui produit de la chaleur, mais que c'est, au contraire, la chaleur qui engendre le mouvement, et que cette dernière a sa source dans un effort de notre volonté, en ce sens que nous pouvons, par l'intermédiaire des nerfs sensitifs, réagir sur le système nerveux vaso-moteur qui règle les dimensions des vaisseaux capillaires dans lesquels la circulation peut s'effectuer avec plus ou moins de rapidité, et, par suite, permet à la combustion de se produire avec plus ou moins d'énergie.

Pour démontrer l'exactitude de ce que nous avançons, nous ne pouvons mieux faire que de rappeler les expériences si remarquables de M. Claude Bernard, à l'aide desquelles il est parvenu à prouver que le système nerveux joue un grand rôle dans la circulation du sang, et par suite dans les phénomènes calorifiques dont l'intensité varie avec la rapidité de cette circulation. Ainsi, en pratiquant sur un animal la section du grand sympathique, ce savant physiologiste a vu la circulation du sang s'activer, et le côté de la tête où il avait pratiqué la section, prendre une élévation de température notable. Ces deux effets disparaissaient simultanément aussitôt qu'on galvanise l'extrémité du nerf coupé et qu'on lui restitue ainsi artificiellement l'activité que la section lui a enlevée.

Cette expérience ne révèle-t-elle pas l'existence de nerfs constricteurs qui jouissent de la propriété de régler le calibre des vaisseaux capillaires, et, par suite, de permettre à la circulation de s'effectuer avec plus ou moins de rapidité? Dans l'état de constriction, ces vaisseaux n'ont qu'un très-faible diamètre, et le mouvement du sang dans leur intérieur se trouve ralenti, mais sa marche tend à s'accélérer quand l'influence nerveuse vient à suspendre son action, et que par suite les vaisseaux, en vertu de leur élasticité, peuvent reprendre un plus grand diamètre. C'est le grand sympathique qui joue le rôle de nerf constricteur des petites artères et qui ralentit ainsi le cours de la circulation.

Mais s'il existe des nerfs constricteurs, il existe également des nerfs dilatateurs des vaisseaux, ainsi que le prouve M. Claude Bernard, en faisant voir qu'en excitant le nerf de la corde du tympan, qui se rend à la glande sous-maxillaire, on provoque dans cette glande une suractivité dans la circulation capillaire, et une dilatation telle des petites artères que le sang sort alors par les veines de la glande avec toutes les apparences du sang artériel, c'est-à-dire qu'il possède une couleur rutilante et une impulsion qui le fait jaillir au loin.

Ces expériences démontrent bien clairement que la rapidité de la circulation se trouve placée sous la dépendance des nerfs sensitifs, qui peuvent, par une action réflexe sur les nerfs vaso-moteurs, réagir sur les vaisseaux capillaires, resserrer ou élargir leur diamètre, et, par suite, ralentir ou activer la circulation du sang qu'ils contiennent. En effet, toutes les expériences de M. Claude Bernard tendent à prouver qu'à l'aide du système nerveux, on peut modifier localement la circulation capillaire, et agir ainsi sur la vitalité des éléments histologiques autour desquels ont lieu les modifications circulatoires. Ainsi, quand on accélère la circulation capillaire, on voit la chaleur du corps augmenter, la sensibilité s'exalter et le mouvement se produire. Quand, au contraire, sous l'influence du système nerveux, la circulation diminue ou s'arrête, la sensibilité s'éteint et le mouvement est suspendu. D'après cela, on arrive à reconnaître que, encore bien que le cœur soit l'organe moteur unique de la *circulation générale*, le système nerveux du grand sympathique, en agissant sur la contractilité des petites artères, devient le régulateur de la *circulation capillaire*. Enfin ces mêmes expériences établissent encore que, par l'intermédiaire du système nerveux, on peut modifier les actions physiques et chimiques qui s'accomplissent dans les organes qui sont en rapport immédiat avec le liquide sanguin.

La température du corps est encore susceptible d'éprouver une variation entre certaines limites, circonstance qui se présente dans quelques cas pathologiques dans lesquels on voit la circulation s'accélérer, et par suite la température du corps s'élever, sans qu'on puisse attribuer ces effets à d'autres causes qu'à l'influence du système nerveux. C'est ce qu'on ob-

serve particulièrement dans les accès de fièvre, pendant la durée desquels la température du corps s'élève au point de compromettre l'existence. Dans ce cas, on ne saurait attribuer le développement de la chaleur au mouvement, car le corps reste en repos ; on est bien forcé de recourir à l'influence du système nerveux et à attribuer cet effet à la paralysie momentanée des nerfs constricteurs des vaisseaux ; et les remèdes prophylactiques sont tout indiqués, ils doivent avoir pour but de restituer au nerf son action efficace pour pouvoir ramener les vaisseaux à leur calibre ordinaire, c'est-à-dire à celui qui convient à la circulation normale.

Nous avons avancé que la chaleur est le véritable excitant du système musculaire et qu'il y a dans chaque organe une circulation locale, indépendante en quelque sorte de la circulation générale, dans laquelle le sang peut se mouvoir avec plus ou moins de rapidité, et, par conséquent, donner lieu à une combustion plus ou moins active de l'alcool ou principe combustible qui se trouve répandu dans toutes les parties du corps. C'est ce qu'a parfaitement établi M. Claude Bernard, et ce qui nous permet de résoudre une question qui a fort préoccupé et qui préoccupe encore les physiologistes, laquelle consiste à bien déterminer la relation qui existe entre les nerfs et les muscles, et qui fait que ces derniers peuvent se contracter sous l'influence de la volonté.

On avait pensé jusqu'ici qu'un muscle, en se contractant, développait de la chaleur, et c'est ainsi qu'on parvenait à expliquer l'élévation de température que prend le corps sous l'influence de tout effort musculaire, et on n'avait pas cherché à rendre compte de la manière dont cet effet se produit. Nous croyons que, dans cette circonstance, on a confondu la cause avec l'effet, et nous sommes porté à penser que la contraction du muscle n'est déterminée que par l'action de la chaleur qui se développe dans son intérieur, et que le système nerveux intervient dans cette circonstance pour hâter ou ralentir le mouvement circulatoire, et pour faire varier l'intensité de la contraction dont l'énergie se trouve ainsi placée sous la dépendance de la quantité de la chaleur dégagée.

Les raisons qui nous portent à penser qu'il en est ainsi sont nombreuses. Nous allons en citer quelques-unes.

Il est certain que le froid s'oppose à l'action musculaire, et l'espèce de paralysie qu'éprouvent les organes, lorsqu'ils sont soumis à l'action d'une basse température, prouve la vérité de cette assertion. D'un autre côté, il est évident que la chaleur augmente l'activité et la force musculaire, et la preuve la plus frappante que l'on puisse apporter à ce sujet, c'est l'état d'énergie et de puissance musculaire succédant à la torpeur, dans laquelle se trouvent plongés les reptiles, lorsque la chaleur vient à réchauffer leurs membres engourdis par le froid. Il résulte de cette observation et de quelques autres que nous pouvons faire sur nous-mêmes, que la chaleur est un excitant du système musculaire.

Recherchons actuellement comment peut se développer dans le corps des animaux cette chaleur locale, susceptible de déterminer la contraction des muscles qui en sont momentanément affectés. Nous avons dit précédemment que M. Claude Bernard nous avait appris que chaque muscle était le siége d'une circulation locale en quelque sorte indépendante de la circulation générale. En effet, ce savant physiologiste a trouvé qu'il existe dans certains organes deux ordres de communications entre les artères et les veines, savoir : de petites artères qui se résolvent en vrais capillaires, et d'autres artères qui s'abouchent directement avec les veines. Or, ce sont ces artérioles, éminemment contractiles sous l'influence nerveuse, qui servent à régler la circulation locale de l'organe, sans toutefois troubler la circulation générale qui a lieu dans les autres parties.

Ce sont ces variations dans la rapidité de la circulation qui donnent naissance aux changements de température, lesquels déterminent les muscles à se contracter ou à rentrer au repos. Cette circulation en quelque sorte accessoire a lieu dans des tubes capillaires dont le diamètre est réglé par l'influence des nerfs vaso-moteurs, lesquels se trouvent placés sous la dépendance des nerfs sensitifs, en sorte que, par suite d'une action réflexe, les premiers peuvent, sous l'influence de la volonté, augmenter ou diminuer le diamètre des vaisseaux capillaires dans lesquels a lieu la circulation locale. L'élévation de la température qui se produit dans le muscle dépend donc de la constriction plus ou moins forte des vaisseaux, et se trouve

placée sous l'influence du système nerveux qui règle ainsi la quantité de chaleur qui doit forcer le muscle à se contracter. Une foule de faits d'observation viennent confirmer que c'est la chaleur qui est la cause déterminante de la contraction des muscles, de même que c'est elle qui détermine la mise en activité du mouvement vital.

Si, lorsqu'un muscle est en repos, on examine le sang contenu dans l'extrémité des artérioles, et si on le compare avec celui des veinules, lesquelles s'abouchent avec les extrémités des artères, on observe que le sang renfermé dans ces deux ordres de vaisseaux présente peu de différence dans sa composition et dans sa couleur, qui est celle du sang artériel. Ceci nous apprend que, lorsque le muscle est en repos, la combustion n'a pas lieu et que de l'acide carbonique ne se forme pas d'une manière sensible. Si l'on examine le sang lorsque le muscle est en état de contraction, on trouve que le sang veineux est plus chaud que le sang artériel, et que la couleur du premier est devenue complétement noire, preuve d'une combustion plus complète du principe combustible, qui a produit en brûlant une plus grande somme de chaleur, laquelle a déterminé la contraction du muscle sous l'impulsion de cette élévation de température.

Ce qui prouve encore que c'est bien la chaleur qui détermine la contraction musculaire, c'est que, si l'on vient à exposer un animal à une température supérieure de quelques degrés à celle qui constitue sa température normale, l'animal meurt et présente dans tous ses membres une rigidité qui nous paraît provenir de la forte contraction que ses muscles ont éprouvée au moment où la mort est survenue. Le cœur lui-même s'est si fortement contracté qu'il cesse de battre, même avant que la respiration ait cessé de fonctionner, car on trouve du sang noir dans la cavité droite du cœur, et du sang vermeil dans la cavité gauche; ce qui prouve que l'arrêt du cœur a précédé la suspension de l'acte respiratoire.

On peut du reste prouver d'une manière directe et très-simple que c'est la chaleur qui détermine la contraction des muscles, et que ce n'est point la contraction qui développe de la chaleur. C'est ce qu'on démontre directement de la manière suivante : Si, après avoir pratiqué une incision dans la peau qui recouvre le membre postérieur d'une grenouille, on introduit un thermomètre par cette ouverture, en faisant en sorte que cet instrument se trouve en contact immédiat avec les muscles cruraux, et si, à l'aide de l'électricité, on force ces derniers à se contracter, on n'observe dans ce cas aucune élévation de température, quelque prolongée que soit l'action du fluide électrique. Tandis que, si l'on provoque les contractions en pinçant la peau de la grenouille, on observe une élévation de température très-sensible. Ce qui prouve que ce n'est pas la contraction des muscles qui développe de la chaleur.

Mais la chaleur qui prend naissance au sein de l'organe, et qui détermine son mouvement de contraction, ne se changerait-elle pas en électricité; de même que la chaleur engendrée dans la pile paraît donner naissance au courant électrique? Nous serions assez porté à le penser, et c'est ce qui nous expliquerait pourquoi le courant de la pile, en agissant sur un muscle, le détermine à se contracter. Mais, pour que cet effet se produise, il est nécessaire que la vitalité n'ait pas abandonné les cellules, car alors l'électricité n'exercerait aucune action sur les organes : ce qui porte à croire que la mobilité des organes est liée à la vitalité des cellules qui les composent, et, par suite, à l'apport du sang qui entretient cette vitalité. Quand cette condition est satisfaite, l'énergie de la contraction est toujours en rapport avec l'intensité du courant, et, par suite, avec l'activité de la chaleur à laquelle il doit son origine.

Dans l'étude si complexe des phénomènes vitaux, on ne doit jamais perdre de vue l'objet de la physiologie générale, qui est de déterminer sous quelles influences les éléments des organes entrent en jeu, et d'établir les relations qui existent entre ces différents éléments. C'est ce que nous avons cherché à faire. Ainsi, dans le cas actuel, nous avons reconnu que le mouvement musculaire était sous la dépendance de la chaleur dégagée dans le sang, et cette dernière dépend de l'action des nerfs, lesquels permettent à la circulation de s'opérer avec plus ou moins de rapidité, et, par suite, à la combustion de s'effectuer avec plus ou moins d'énergie. Admirable enchaînement qui relie en quelque sorte tous les phénomènes vitaux à l'acte respiratoire et à la chaleur qui en dérive! et ce qui se dégage avec évidence

des faits que nous venons de citer, c'est que la chaleur est le flambeau auquel s'allume la vie, qu'elle est chargée d'entretenir après avoir été la cause première de tous les actes par lesquels se manifeste la vitalité.

Une nouvelle preuve vient à l'appui de cette vérité.

Nous avons dit que le sang était le principe vivifiant de tous les organes. En effet, si on vient à priver un animal de tout le liquide sanguin contenu dans son corps, en pratiquant une large saignée, on le voit aussitôt tomber dans un état de paralysie, d'où rien ne semble pouvoir le tirer. Ses membres sont sans mouvement, sa sensibilité paraît complétement éteinte, et, au bout de quelques instants, l'animal ne présente plus que l'aspect d'un cadavre auquel on ne peut rendre la vie. Cependant ce miracle n'est pas impossible. Si l'on pratique sur ce cadavre la transfusion avec tout le soin que cette opération exige, on voit peu à peu la vie renaître, le cœur battre, les membres se mettre en mouvement, et finalement la santé se rétablir. L'animal se comporte alors comme si on n'avait pas tenté sur lui une opération aussi douloureuse, et il vit parfaitement avec du sang emprunté à son espèce.

Ce résultat nous apprend bien que le sang est le liquide excitateur des organes, et il nous porte à rechercher si toutes les parties qui entrent dans la constitution de ce fluide jouissent de la même propriété; or, il est facile de s'assurer qu'elle appartient exclusivement aux globules sanguins. En effet, si l'on pratique l'opération de la transfusion en employant du sang privé de ses globules, le résultat est le même que si l'on avait fait usage d'eau pure, c'est-à-dire que, dans ce cas, l'animal ne recouvre ni le mouvement, ni la sensibilité, et ses fonctions vitales ne peuvent se rétablir. Preuve évidente que le sang ne peut exercer son action excitatrice que par l'intermédiaire des globules sanguins, puisqu'il perd toute son efficacité lorsqu'il en est privé.

Il est facile de constater que le sang peut perdre sa faculté excitatrice dans diverses circonstances, dont une des plus remarquables se présente dans l'intoxication par l'oxyde de carbone. Si l'on fait respirer à un animal de l'air contenant une certaine proportion d'oxyde de carbone, on ne tarde pas à voir cet animal tomber en syncope, laquelle présente tous les caractères de celle qui est produite par la privation complète du sang. Cela est dû à ce que les globules que contient ce liquide ont contracté une combinaison avec le gaz méphitique, à la suite de laquelle ils ont perdu la faculté de pouvoir se revivifier au contact de l'air. La combinaison qui s'est formée dans cette circonstance est assez stable pour que l'oxygène ne puisse la détruire, et, par suite, l'hématose ne peut se produire. Le sang qui circule dans les veines et les artères de l'animal se comporte comme s'il ne contenait pas de globules, et l'expérience nous a appris que, dans ce cas, le liquide sanguin n'est plus propre à entretenir la vie.

L'acide carbonique agit à l'égard des globules du sang de la même manière que l'oxyde de carbone, c'est-à-dire qu'il se combine à ces globules et neutralise leur action sur les organes, lesquels cessent de pouvoir fonctionner; mais comme cette combinaison est peu stable et qu'elle peut être détruite par l'oxygène, ce gaz, en se substituant à l'acide carbonique, rend au sang les propriétés vivifiantes qu'il avait momentanément perdues, et qu'il recouvre aussitôt que l'oxygène s'est substitué à l'acide carbonique.

D'après ces résultats, il nous paraît naturel d'admettre que l'action excitatrice qu'exerce le sang sur les organes est due aux globules, qui, lorsqu'ils se sont chargés d'oxygène, peuvent produire la chaleur nécessaire à l'entretien de la vie, en sorte qu'en réalité ce serait à la chaleur qu'il faudrait attribuer l'excitation qu'apporte le sang aux divers organes qu'il parcourt, et ceci vient à l'appui de l'opinion que nous avons émise, et qui consiste à considérer la chaleur comme la source à laquelle s'alimente la vie.

2° *Le sang considéré comme agent de nutrition des organes.* — Le sang est considéré avec raison comme le liquide nourricier de l'économie, et on admet généralement que chaque organe va puiser dans ce liquide les éléments qui sont nécessaires à son évolution. Les physiologistes sont habitués à ne voir dans la nutrition des organes que le résultat d'une opération chimique très-complexe, dans laquelle les aliments introduits dans l'estomac éprouvent de la part des ferments qui y sont contenus, certaines modifications qui les rendent aptes à pénétrer

dans le sang, dans lequel les différents organes vont puiser les substances nécessaires à leur nutrition, et qu'ils sont forcés de s'assimiler pour parvenir à se développer. Ainsi les muscles, le cerveau, les nerfs, les glandes, le foie, le pancréas, trouveraient dans le sang, toutes préparées, les substances qui conviennent à leur nature et aux fonctions qu'ils doivent remplir.

Cette manière d'envisager la question, présente plusieurs difficultés qu'il est impossible de résoudre dans l'état actuel de nos connaissances. Il faut, en effet, admettre qu'il s'opère dans l'intérieur de l'estomac un travail chimique très-complexe, puisqu'il doit donner naissance à une multitude de substances de nature très-diverse; et, puisque le sang doit contenir de la matière cérébrale, de la matière musculaire, ainsi que de la matière glandulaire, toutes formées dans l'estomac ou dans l'intestin, ces dernières n'ont pu pénétrer dans le sang qu'à la condition d'avoir été préalablement rendues solubles. Et lors même que les choses se passeraient ainsi, il faudrait encore admettre dans chaque organe une faculté de discernement qui lui permettrait de reconnaître, au milieu de ce mélange de substances si diverses, celle qui convient à sa nature, et il faudrait de plus que, après avoir fait ce choix, les organes lui communiquassent la vitalité qui leur est propre.

Toutes ces opérations impliquent nécessairement l'existence de propriétés mystérieuses, que l'on n'a pas hésité à attribuer aux organes, sans toutefois qu'on ait cherché à en démontrer la réalité.

C'est sous un tout autre point de vue que nous considérons la manière dont s'opère la nutrition des organes, lequel nous paraît beaucoup plus simple et beaucoup plus en rapport avec ce que nous apprend l'observation. Notre théorie consiste à considérer la nutrition comme un acte nécessaire à l'entretien de la vie des cellules, et, par suite, à celui des organes qu'elles contribuent à former. La nutrition est pour nous, comme pour M. Claude Bernard, une création qui se continue pendant toute la durée de la vie, et, l'existence une fois développée, se maintient à l'aide des mêmes substances qui ont concouru à la former. En effet, on peut comparer le corps à un mécanisme dont les différentes parties s'usent par l'exercice même de la vie, laquelle ne peut s'entretenir qu'à la condition que les organes soient maintenus continuellement en bon état. C'est au moyen de la nutrition, laquelle se continue pendant toute la durée de l'existence, que s'effectue cette genèse, qui est en tout point semblable à celle qui, à l'origine, a contribué à former l'être organisé, car *la force vitale* ne modifie pas ses procédés avec l'âge, et les moyens qu'elle a employés pour constituer un être, alors qu'il était contenu dans le germe, sont les mêmes que ceux qui nourrissent le corps pendant les diverses périodes de son existence. La nutrition de l'individu dépend de la nutrition de chacune des cellules qui composent son corps, et c'est là même ce que nous apprend la manière dont s'accomplit cette fonction dans chacun des éléments, avant que ces derniers se soient réunis pour former des organes.

Pour bien comprendre la nutrition, il faut examiner la manière dont cette fonction s'effectue dans les êtres les plus simples, dans ceux, par exemple, qui ne sont formés que par une seule cellule. En soumettant les globules du ferment à cette étude, on voit qu'ils se nourrissent aux dépens de la matière albumineuse et terreuse avec laquelle ils se trouvent en rapport, avant même qu'ils se soient réunis pour constituer par leur ensemble un organisme complet, tel que celui auquel ils donneront naissance plus tard, en formant un torula ou un autre végétal mycodermique. Les cellules dont l'ensemble doit constituer un poulet puisent également dans l'albumine, avec laquelle elles sont en contact, les éléments de leur nutrition et de leur multiplication, avant qu'elles se soient réunies pour constituer les organes qui sont nécessaires à la vie de l'individu. Une fois que l'oiseau est sorti de la coquille qui le renferme, il doit chercher au dehors les aliments qui lui sont nécessaires pour prendre tout son développement. Ces aliments doivent contenir les principes essentiels à la nutrition des cellules qui composent son corps ainsi qu'à celle des nouvelles cellules qui s'y engendrent continuellement, et qui concourent par leur ensemble à lui faire acquérir les dimensions auxquelles il est susceptible d'atteindre. Lorsque le corps a atteint les dernières limites auxquelles il peut parvenir, le mode de nutrition reste encore le même, car cette fonction reste chargée de fournir aux éléments histologiques qui composent le corps, l'al-

bumine qui doit servir à la production de nouvelles cellules destinées à remplacer celles qui se sont usées dans l'exercice de la vie, et à produire les sécrétions qui concourent à l'accomplissement des fonctions que les organes doivent remplir. Ainsi, c'est à l'aide de la substance qui leur a été apportée par le sang que les cellules qui composent le foie se nourrissent, qu'elles élaborent la taurine, l'acide choléique, l'acide cholique, ainsi que tous les produits qu'on découvre dans la bile. Ces produits que l'on retrouve quelquefois dans le sang n'ont pas été produits dans ce liquide; ils y ont été entraînés par quelque circonstance accidentelle, car ils sont le produit de sécrétions cellulaires; et, s'ils n'avaient pas été détournés de leur route habituelle, ils se seraient comportés comme de simples excrétions et se seraient rendus par un conduit spécial, le canal cholédoque, dans l'intestin où elles sont appelées à jouer le rôle auquel elles sont destinées, c'est-à-dire à modifier les substances qui y sont contenues.

Le sang est un liquide préparé par l'organisme et dont la composition ne varie pas avec la nature des aliments ingérés, lesquels ont dû subir une modification pour produire les principes immédiats qui entrent dans sa constitution.

Le sang doit contenir tous les éléments qui conviennent à la nutrition des cellules, qui sont, ainsi que nous l'avons dit, des matières albuminoïdes et salines, mais ce ne sont pas les seuls principes qu'il doit renfermer. En effet, ce liquide doit fournir les matériaux qui servent à entretenir la chaleur dans le corps de l'animal, chaleur qui joue un rôle si important dans l'accomplissement des différentes fonctions, il doit, par conséquent, renfermer des matières grasses et sucrées. C'est donc avec raison que Liebig a distingué deux sortes de matières nutritives contenues dans le sang, qu'il a désignées sous le nom de *matières plastiques*, ce sont celles qui servent à la nutrition des cellules, et de *matières combustibles*, celles qui servent à la production de la chaleur nécessaire à la conservation de la vie. Ces diverses substances, c'est-à-dire les sels, la matière albumineuse, la matière grasse et sucrée, nous les trouvons réunies dans un liquide qui nous présente la composition d'un aliment complet, c'est-à-dire dans le lait, lequel suffit à entretenir la vie des mammifères, dans les premiers temps de leur existence. En effet, nous trouvons dans ce liquide de l'eau, des sels terreux, de la matière albumineuse, de la caséine, du sucre et une matière grasse, du beurre, dont l'ensemble convient parfaitement à la nutrition du jeune animal. Ces mêmes matériaux, nous les retrouvons également dans le sang, associés à peu près dans les mêmes proportions, en sorte qu'on doit le considérer comme un liquide nourricier au même titre que le lait, qui mérite incontestablement ce nom; et cela est tellement vrai, que l'animal qui s'est nourri, à l'origine, du sang de sa mère, ne change pas son genre d'alimentation, en absorbant le liquide sécrété par ses mamelles. L'herbivore commence par être carnassier, puisqu'il se nourrit de sang avant d'aller emprunter sa nourriture aux végétaux, et le lait que lui fournit la mère, n'est qu'un moyen de ménager la transition entre deux régimes si différents.

Il y a plus, le liquide contenu dans les vaisseaux lactés et dans les chylifères, a la plus grande analogie de composition et d'aspect avec le lait, et ce serait en définitive ce liquide qui serait chargé d'entretenir le sang dans un état qui le rende toujours propre à la nutrition des cellules, et, par suite, à celle de l'animal, qui, dans son jeune âge, va chercher sa nourriture dans les mamelles, dont la fonction consiste à puiser dans le sang le lait qui s'y trouve tout formé.

La nutrition doit donc avoir pour but de maintenir le sang dans un état de composition qui reste toujours le même. On ne doit donc pas être surpris que l'homme et les animaux, qui sont forcés par tant de circonstances de modifier leur régime alimentaire, trouvent dans leur organisation les moyens de donner au sang une uniformité dans sa composition qui assure la régularité de toutes les fonctions. Nous allons chercher à nous rendre compte de ce fait si remarquable, et qui se rattache immédiatement à la conservation de l'existence, en nous efforçant d'interpréter ce qui se passe dans l'acte de la digestion.

Les aliments que nous introduisons dans notre estomac, et qui sont destinés à notre entretien, sont puisés à différentes sources; on peut même dire qu'ils sont empruntés aux trois règnes de la nature; mais, au nombre des principes qu'ils contiennent, il en est trois : l'albumine, la fécule, la graisse, que les réactions qui s'accomplissent dans notre organisme, par-

viennent à isoler de la masse pâteuse dans laquelle ils se trouvent engagés pour former le chyme. Ce dernier, conduit dans l'intestin grêle, doit subir une nouvelle transformation et constituer le chyle destiné à être absorbé par les vaisseaux chylifères, lesquels rampent sur les parois de l'intestin. Ce qu'il y a de remarquable dans cette réaction, ce n'est pas seulement la dissociation des éléments contenus dans l'aliment, c'est encore la proportion suivant laquelle doivent se trouver les principes alibiles pour constituer un liquide tout à fait semblable à celui qui compose la masse du sang. En effet, si on fait l'analyse du chyle, on trouve la même quantité de sels terreux, d'albumine, de matière grasse et sucrée qui existent dans le sang, en sorte qu'on peut dire que le chyle doit être considéré comme du sang privé de ses globules, et ce liquide, qui se déverse continuellement dans le fluide sanguin, vient réparer les pertes incessantes que lui fait éprouver la nutrition des cellules et l'entretien de la chaleur à laquelle il doit également subvenir.

Les aliments privés des sels, de l'albumine et de la matière grasse qu'ils contenaient subissent une nouvelle élaboration dans les autres parties de l'intestin grêle, où ils sont réduits en une pâte plus ou moins solide, plus ou moins colorée, laquelle constitue les fèces ou résidus de la digestion, lesquels sont expulsés du corps après avoir parcouru les différentes circonvolutions du gros intestin. Une grande partie des aliments introduits dans l'estomac n'a pas été utilisée pour la nutrition, car l'intestin n'a fabriqué, et les chylifères n'ont absorbé que ce qui était nécessaire au sang pour le conserver dans son état normal; l'excédant n'a fait que parcourir le tube intestinal sans aucun profit pour l'individu, en sorte qu'on pourrait penser qu'une grande partie de la substance nutritive a été employée en pure perte, si on ne savait que les animaux qui empruntent leurs aliments aux végétaux, sont, à leur tour, chargés de fournir à ces derniers la matière qui doit servir à leur nourriture, de telle sorte que, lorsque l'estomac de l'animal ne fonctionne pas pour son propre compte, il fonctionne encore dans l'intérêt de la plante qui servira plus tard à l'alimenter.

En effet, le résidu de la digestion des animaux présente l'aliment des végétaux sous une forme qui en facilite l'assimilation, et rend, par suite, leur développement plus rapide. Nous trouvons ici un anneau de cette chaîne qui relie les êtres entre eux, de telle sorte que l'existence des uns dépend de la vie des autres, et, dans ce cas encore, nous sommes forcés d'admirer la sagesse de la Providence qui veille à la conservation de la vie à la surface du globe, en voulant que rien ne soit perdu dans la nature, mais qu'au contraire tout y trouve son emploi.

Les carnivores, après s'être nourris pendant quelque temps du lait de leur mère, alors que leurs organes n'ont pas acquis toute la consistance qu'ils sont susceptibles de prendre, s'accommodent plus tard d'un régime tout à fait différent de celui auquel ils ont été primitivement soumis par la nature. Au bout de quelque temps, ces animaux se nourrissent exclusivement de chair, et il semble que, dans ce cas, leur aliment est dépourvu de l'élément que nous avons considéré comme indispensable à la production de la chaleur, c'est-à-dire de l'élément combustible; mais il n'en est point ainsi. Leur organisme sait fabriquer avec les matières albumineuses la matière féculente et la matière grasse qui manquent à leur nourriture, qu'ils parviennent ainsi à transformer en un aliment complet. Ce qui le prouve, c'est qu'on trouve dans les excréments des chiens qui ont été exclusivement nourris avec de la chair complétement dépouillée de toute matière grasse, du sucre, de la graisse, de l'urée, de l'acide urique, qui n'ont pu se former qu'aux dépens de l'albumine qu'ils ont introduite dans leur estomac, où elle s'est transformée en divers produits, lesquels, n'ayant pu être tous absorbés par les vaisseaux chylifères, ont passé dans les fèces pour venir donner une preuve de la puissance synthétique et analytique que possède l'organe de la digestion.

Quand, au lieu de se composer exclusivement de substances albuminoïdes, la nourriture contient des principes féculents et graisseux, les premiers sont transformés en dextrine, puis en glycose, sous l'influence d'une diastase animale sécrétée par les parois de l'estomac; les seconds sont émulsionnés par la *pancréatine* que sécrète le pancréas, et, sous cette forme, ils peuvent être absorbés par les vaisseaux chylifères qui les déversent dans le sang, chargé de les conduire jusqu'aux cellules dans lesquelles ils sont mis en dépôt, jusqu'au moment où l'organisme éprouve le besoin de les utiliser pour produire de la chaleur.

Tout ceci nous apprend que les animaux ne peuvent pas, en général, entretenir leur existence à l'aide d'une seule substance, et qu'il leur faut le concours de plusieurs matières pour maintenir leur sang, qui est leur véritable aliment, dans un état de composition toujours identique, condition essentielle de leur développement. Ainsi, on ne saurait entretenir l'homme à l'état de santé en lui donnant exclusivement pour nourriture des matières féculentes, ou bien encore des matières grasses, ou même des matières albumineuses, car ces diverses substances ne deviennent un aliment suffisant qu'à la condition d'être mélangées.

Les matières féculentes sont aussi indispensables à l'homme que les matières albumineuses, car si ces dernières servent à la nutrition des cellules, les premières, en se transformant d'abord en glycose, puis en alcool et acide carbonique, sont utilisées pour produire la chaleur nécessaire à l'entretien de la vie. Quant aux matières grasses, elles servent au même usage, mais dans des circonstances exceptionnelles. Ce sont des combustibles mis en réserve pour les cas dans lesquels l'alimentation ne peut avoir lieu. Ce qui le prouve, c'est ce qui arrive aux animaux hibernants, lesquels se retirent dans des cavernes pour y passer la saison rigoureuse de l'hiver, alors qu'ils se trouvent dans un état d'embonpoint qu'ils doivent en partie à la graisse accumulée dans leurs organes. Placés dans ces conditions, ces animaux ne prennent plus de nourriture, et cependant ils respirent; ils doivent, par conséquent, brûler une partie de leur matière combustible, car leur corps conserve toujours une certaine élévation de température au-dessus de celle du milieu ambiant. A l'époque où ils sortent de leur retraite, le corps de ces animaux est émacié, leur provision de matière combustible est épuisée, et ils n'auraient pas tardé à périr, si le retour de la belle saison n'était pas venu leur permettre de régénérer leur graisse et de la mettre en réserve pour la saison d'hiver.

Le même effet s'observe pour les animaux que l'on prive de nourriture, et dont la vie s'éteint lorsque les réserves en matières grasses, qu'ils avaient accumulées dans leur corps, viennent à être épuisées.

D'après ce que nous venons de voir, la digestion, chez les animaux, a pour but de créer, au moyen des aliments, un milieu intérieur dans lequel les éléments des organes vont puiser la substance nécessaire à leur évolution. Il en est de même chez les végétaux qui trouvent dans la sève élaborée, laquelle est l'analogue du sang des animaux, les éléments nécessaires à la nutrition des cellules, dont la réunion constitue les organes de la plante. A ne considérer que le milieu intérieur dans lequel s'accomplit la nutrition de l'élément cellulaire, on arrive à cette conclusion que les êtres qui composent ces deux règnes ne présentent aucune différence sous le rapport de la manière dont leur nutrition s'opère, et que la sève élaborée présente l'analogie la plus complète avec le fluide sanguin.

En résumé, pour nous, la nutrition n'est qu'une fonction de la vie cellulaire, et nous sommes heureux de nous trouver, sous ce rapport, en parfaite conformité d'opinion avec un physiologiste éminent, qui envisage cette question au même point de vue. Aussi ne pouvons-nous résister au plaisir que nous éprouvons à citer un passage de la *Physiologie générale* de M. Cl. Bernard, dans lequel il expose sa manière de voir sur le rôle que joue le sang dans la nutrition.

« La nutrition n'est point directe, comme on avait pu le croire, c'est-à-dire que les éléments absorbés et digérés ne vont pas immédiatement se fixer sur les tissus ou au sein des organes. J'ai déjà dit qu'il n'est pas possible de nourrir un animal en injectant directement dans ses veines des produits alimentaires dissous ou même modifiés par les sucs intestinaux. L'intermédiaire physiologique indispensable pour la nutrition est la formation du sang, qui représente le milieu intérieur aux dépens duquel se nourrissent et vivent les éléments histologiques. Les aliments dissous par les sucs digestifs ne sauraient entrer d'emblée dans la constitution du sang, car ce liquide se forme par génération organique. C'est un réservoir préparé par l'organisme, dont la composition ne varie pas avec l'alimentation, et dans lequel il doit, par conséquent, se produire des principes immédiats que les aliments ne recèlent pas tout formés.

« Pour connaître la raison du phénomène nutritif, il faut pénétrer dans le sang, c'est-à-

« dire dans le milieu intérieur; car c'est entre les éléments de ce milieu intra-organique et « les éléments histologiques que les phénomènes vitaux et le travail nutritif réel se « passent. »

3° *Du sang considéré comme épurateur de l'économie.* — On a considéré le sang sous ce dernier point de vue, en envisageant ce liquide comme l'intermédiaire dont se sert l'organisme pour se débarrasser des matières qui, après avoir servi à l'entretien du corps, ne présentent plus qu'une substance inerte dont il doit se dépouiller au plus vite. Tant que l'on a admis que le corps était le siége d'une combustion continue, alimentée par les éléments du sang et des tissus, il était naturel de penser que les résidus de cette combustion se seraient, à la longue, accumulés dans l'organisme, de manière à en entraver le fonctionnement, si l'économie ne trouvait pas le moyen de s'en débarrasser. Mais aujourd'hui que nous avons reconnu que cette combustion n'a pas lieu, et que les produits qui sont brûlés par l'oxygène ne font pas partie du sang ni des tissus, mais qu'ils constituent un liquide combustible spécial, formé à la vérité dans le sang, mais qui, en brûlant, ne donne naissance qu'à de l'eau et à de l'acide carbonique qui se dégagent dans le poumon, le sang paraît avoir perdu une partie de son importance comme agent dépuratif; ce qui ne veut pas dire toutefois qu'il ne soit d'aucun usage sous ce rapport.

On trouve, en effet, dans le sang de l'urée, et ce produit, qu'on ne saurait considérer comme le résidu de la combustion des éléments histologiques, apporterait fatalement un grand trouble dans l'économie, si elle ne parvenait à s'en débarrasser au fur et à mesure qu'elle pénètre dans le liquide sanguin. Or, telle est la fonction que les reins sont chargés d'accomplir; ils enlèvent, en effet, au sang l'urée qu'il contient, et l'emmènent, avec quelques sels minéraux qui l'accompagnent, par des conduits que l'on nomme uretères jusque dans l'intérieur de la vessie, qui sert de récipient à l'urine. C'est encore par la même voie que l'économie se débarrasse de quelques autres substances qui entraveraient à la longue le jeu des organes, et, excepté le poumon qui permet l'évacuation des gaz et des vapeurs, le rein est l'organe unique par lequel s'écoulent les liquides qui sont devenus inutiles à l'économie qui ne possède pas d'autre organe d'excrétion, d'autre émonctoire par lequel puissent s'échapper les substances qui n'ont plus d'autre fonction à remplir.

Mais l'urée qui existe toujours dans le sang, ainsi que l'a fait voir M. Dumas, et qui est évacué par l'appareil urinaire, si elle ne peut pas être considérée comme le résultat de la combustion des éléments histologiques, d'où tire-t-elle son origine?

L'urée est un produit qui résulte du dédoublement des matières albumineuses qui composent les cellules, dédoublement qui s'opère lorsque ces cellules se sont usées par l'exercice même de la vie. Ces éléments histologiques, qui se trouvent ainsi mis hors de service, doivent être expulsés du corps, et, pour pouvoir pénétrer dans le sang, ils sont obligés de subir préalablement une modification dans leur nature, et qui fait que la substance albuminoïde se dédouble et se transforme en deux produits solubles, l'urée et la glycose, lesquels peuvent alors pénétrer dans le fluide sanguin, où la glycose, après avoir subi une nouvelle transformation, contribue à produire la chaleur animale, tandis que l'urée n'ayant plus d'usage dans l'économie, doit être expulsée hors du corps. Il se passe, dans cette circonstance, quelque chose d'analogue à ce qui a lieu dans l'estomac des carnivores nourris avec de la chair; car nous avons vu que cette matière albuminoïde se dedouble en glycose et acide urique; ce dernier, étant peu soluble, reste dans l'intestin, et en est expulsé avec les autres résidus de la digestion.

Le sang ne saurait être considéré comme un dépurateur parfait de l'économie, car il se débarrasse avec beaucoup de peine de substances qui s'introduisent accidentellement dans son intérieur, et dont la présence peut occasionner un grand nombre de maladies. Ainsi, lorsqu'un animal respire dans une atmosphère contenant de l'oxyde de carbone ou de l'hydrogène sulfuré, les globules sanguins s'emparent de ces gaz et forment une sorte de combinaison qui les empêche de remplir leurs fonctions. Dans cet état, ils ne peuvent plus condenser l'oxygène de l'air, et, devenus incapables d'effectuer l'hématose du sang, ils ne peuvent plus contribuer à la production de la chaleur animale, laquelle est indispensable

à l'entretien de la vie. Ce qui prouve bien que c'est ainsi que se comporte l'hydrogène sulfuré, c'est que ce gaz, que l'on peut à bon droit considérer comme un agent toxique des plus énergiques, n'exerce sur l'économie aucune influence fâcheuse lorsqu'il s'y introduit par les voies digestives ou par le sang veineux. C'est que, dans ce cas, avant de pénétrer dans les artères, le sang passe par le poumon où il se débarrasse de l'hydrogène sulfuré, à la place duquel se substitue l'oxygène, comme cela a lieu pour l'acide carbonique.

Tous les agents toxiques, qui agissent avec tant d'énergie sur l'économie, n'exercent leur action nuisible que lorsqu'ils sont parvenus dans le sang, où ils s'attaquent, soit aux globules sanguins qu'ils paralysent, soit au plasma dont ils changent la nature. Ainsi aujourd'hui nous sommes en mesure de répondre à cette fameuse question que Molière adressait aux médecins de son temps : « Pourquoi l'opium fait-il dormir? » L'opium, en s'attaquant aux globules du sang, les amène à un état de torpeur dans lequel ils deviennent incapables de condenser l'oxygène de l'air, en sorte que le sang agit comme s'il était chargé d'acide carbonique, et qu'il ne peut plus se revivifier. Dans cet état, il produit sur les organes un engourdissement, une inertie qui se manifestent par une somnolence, à laquelle succède la mort, si le sang ne parvient pas à se débarrasser de l'agent qui l'a plongé dans la stupeur.

La strychnine agit d'une manière tout opposée sur les globules du sang; elle excite chez ces derniers des mouvements de contraction, lesquels se transmettent aux muscles et aux nerfs, et qui font contracter les premiers avec une force telle que la mort est la conséquence de l'épuisement qu'éprouve le système nerveux et musculaire.

Certains médicaments peuvent être considérés comme des agents propres à neutraliser les effets de germes toxiques qui ont pu pénétrer dans le sang, où ils ont été apportés à la suite de quelque perturbation produite dans l'économie. Ainsi, on sait que la quinine est le contre-poison des effluves paludéennes, et qu'elle agit en frappant de mort les ferments qui se développent en si grande abondance dans les régions marécageuses, et en rendant ainsi aux globules du sang leur liberté d'action et la faculté d'exercer leurs fonctions respiratoires.

D'autres fois ces germes, introduits dans le sang par des circonstances qu'on n'est pas encore parvenu à préciser d'une manière satisfaisante, agisssent sur le plasma dans lequel nagent les globules, changent la nature de la substance albumineuse qui le compose, et frappent de mort l'individu à la suite de l'altération qu'éprouve le liquide qui ne peut plus servir à la nutrition des globules sanguins et des autres éléments du corps. C'est ainsi que se comporte le germe qui constitue le principe de cette terrible maladie nommée *choléra asiatique*, à laquelle on ne trouvera de remède que lorsqu'on aura découvert l'agent qui, introduit dans le sang, sera capable de neutraliser les effets du ferment qui change la nature du plasma en décomposant l'albumine qui entre dans sa décomposition.

Les expériences si curieuses qu'a entreprises le docteur Davaine sur les effets toxiques du sang septicémié, répandent une nouvelle lumière sur les causes des maladies infectieuses et épidémiques. Ce savant est, en effet, parvenu à démontrer qu'une quantité infiniment petite de sang infecté du germe de la septicémie, suffit pour donner la mort à un animal, tant la multiplication des germes que contient ce sang est rapide, tant est grande leur action sur les éléments du sang dont ils altèrent la composition. Quand on est témoin de l'effet produit par quelques germes introduits dans l'économie, qui, au bout de peu de temps, donnent naissance à des myriades d'êtres organisés, on ne doit plus être surpris que les germes répandus dans une atmosphère viciée, puissent pénétrer en assez grande quantité dans l'organisme pour y produire ces perturbations qu'on y remarque dans certaines maladies, et principalement dans celles qu'on a désignées sous le nom de maladies épidémiques.

En nommant fermentation, toute modification apportée dans une substance organique par l'action d'un ferment sécrété dans l'organisme même, on est conduit à considérer comme des fermentations les différentes mutations qui s'accomplissent dans les êtres vivants, lesquelles pourront être, suivant les cas, ou une action conservatrice de la vie ou une cause de mort. Les phénomènes qui s'accomplissent dans ces circonstances ne sont, en réalité, que des phénomènes physiologico-chimiques opérés à l'aide de matières ou d'éléments histologiques

créés par la vie, et qui ont une si grande importance qu'ils dominent tous les autres dans les êtres organisés.

Cette interprétation des mutations qui s'accomplissent dans les êtres organisés se trouve justifiée par les considérations suivantes :

Les organes glandulaires donnent naissance à des produits que l'on a nommés des *sécrétions internes ou externes*, suivant qu'ils se rendent dans l'intérieur de quelque organe, où ils doivent concourir à l'accomplissement de certaine fonction, ou bien lorsqu'ils ne sont plus d'aucun usage dans l'économie, et qu'ils doivent être expulsés au dehors. Ces organes sécréteurs sont généralement pourvus d'un conduit chargé de diriger les produits de la sécrétion jusque dans l'intérieur de l'organe où ils sont appelés à jouer un rôle plus ou moins important. C'est ainsi que le liquide sécrété par la glande parotide, est conduit par le canal de Sténon jusque dans l'intérieur de la cavité buccale, où il se mélange avec les aliments soumis à la mastication, et contribue ainsi, pour sa part, au phénomène de la digestion. De même le foie sécrète la bile, et ce liquide est conduit par le canal cholédoque jusque dans le duodénum, où il vient compléter par son action sur le chyme le travail chimique que les sécrétions des autres glandes ont déjà commencé.

Encore bien qu'aucun organe glandulaire ne déverse directement les produits qu'il sécrète dans le liquide sanguin, il n'en est pas moins vrai que quelques-uns de ces produits peuvent pénétrer dans le sang et en altérer la pureté. Ainsi on y trouve quelquefois, accidentellement il est vrai, quelques-unes des substances engendrées dans le foie, mais on y rencontre d'une manière constante de l'urée qui a pris naissance dans les organes où elle s'est formée par le fait du dédoublement des cellules qui ont concouru à leur formation. Le sang doit se débarrasser de cette substance qui altère sa composition, et il le fait par l'intermédiaire d'un organe spécial que l'on nomme le rein, et que l'on doit considérer, ainsi que le poumon, comme un agent dépurateur du sang.

Autrefois on considérait le sang comme un liquide dont la composition était, à chaque instant, modifiée par l'apport de nouvelles substances introduites dans l'acte de la digestion, et ce liquide n'était rétabli dans sa composition normale que par l'intermédiaire des glandes qui allaient y puiser les éléments de leur nutrition ainsi que les produits de leurs sécrétions qu'elles y trouvaient tout formés, et qu'elles n'avaient besoin que de s'assimiler. Cette interprétation nous paraît devoir être abandonnée, aujourd'hui que nous savons que les cellules qui, par leur réunion, composent le système glandulaire, se nourrissent de la même manière que les cellules formant les autres éléments histologiques, c'est-à-dire au moyen de l'albumine et des substances salines qu'elles vont puiser dans le sang, et qui leur servent à fabriquer les produits de sécrétion qu'elles élaborent dans leur intérieur, et qui doivent, pour servir à l'accomplissement de certaines fonctions, trouver dans des conduits excréteurs, la voie par laquelle ils se rendent dans l'intérieur de cavités, et cela sans avoir besoin de pénétrer dans le sang. Aussi, le seul produit qui parvienne par voie d'endosmose dans ce liquide, et qui peut en altérer la composition, est l'urée, qui, comme nous l'avons dit, provient de la transformation que subissent les cellules qui se sont usées dans l'exercice de la vie, et qui, pour être renouvelées, doivent disparaître de l'économie, et être transformées en substances solubles qui peuvent alors passer dans le sang. La dépuration de ce liquide s'opère au moyen de l'appareil urinaire, lequel agit, dans cette circonstance, comme un filtre qui ne laisserait passer que l'eau tenant en dissolution de l'urée ainsi que les sels qui l'accompagnent. Le mode de transformation qu'éprouve la matière qui compose les cellules étant le même pour tous les organes, on se rend compte ainsi de cette circonstance qui fait que l'on retrouve de l'urée dans tous les liquides de l'économie, et surtout dans la lymphe, qui est en rapport immédiat avec les éléments constitutifs des organes.

On voit, d'après cela, que si le sang, dans certaines circonstances, joue le rôle de dépurateur, il n'a pas, sous ce rapport, toute l'importance qu'on avait cru devoir lui attribuer. Il est tenu dans un état de composition constante par le fait de la digestion, qui ne permet d'arriver jusqu'à lui les aliments, que lorsqu'elle les a transformés en une substance présentant

la plus grande analogie de composition avec le sang lui-même, lequel devient ainsi le fluide nourricier par excellence.

Tels sont, suivant nous, les moyens, aussi simples qu'efficaces, à l'aide desquels se maintient constante la composition d'un liquide qui joue dans l'économie un rôle si important, en ce qu'il est chargé de fournir à chaque cellule les éléments de sa nutrition, et reçoit dans son intérieur les produits de la décomposition de ces éléments. Pendant tout le temps que ces mouvements de composition et de dissociation s'effectuent, le fluide sanguin se maintient intact, tout en servant de milieu intérieur où se rencontrent les produits venant de l'extérieur, qui servent à l'entretien de la vie, et ceux qui, ayant pris naissance dans l'organisme, et y ayant rempli leurs fonctions, sont devenus des matériaux hors de service et qui ne feraient que troubler le jeu des organes, si l'économie n'avait su trouver le moyen de s'en débarrasser. Le sang, qui sert d'intermédiaire à cette fonction, joue, dans cette circonstance, un rôle aussi important que celui qu'il remplit en propageant la chaleur dans tous les organes, et en fournissant l'aliment qui lui convient à chacun des éléments qui le composent.

Il nous reste à examiner le cas dans lequel le sang stationne dans les organes, circonstance dans laquelle il devient un agent de destruction aussi énergique qu'il était un principe de vie efficace, lorsqu'il était maintenu en mouvement.

LA CHIMIE CÉLESTE.

Reproduction sténographique d'une Conférence faite au *Quebec Institute*, de Londres, le 16 décembre 1873.

Par M. Norman Lockyer (1).

Traduit de l anglais pour le *Moniteur scientifique*, par M. Auguste Guiot.

Il arrive de temps à autre, dans l'histoire de la race humaine, qu'une génération particulière voit se produire dans la science un de ces progrès qui frappent d'étonnement et d'admiration, éclos ordinairement d'un germe presque imperceptible. Vous en connaissez déjà plusieurs exemples : vous savez qu'un Hollandais qui avait eu la fantaisie de rapprocher deux verres de lunettes devint, par cet heureux hasard, l'inventeur du premier télescope; et quel vaste champ s'ouvrait dès ce moment à l'avide curiosité des habitants de notre planète! Je voudrais pouvoir vous donner un aperçu de tout ce qu'on y a récolté de belles découvertes avec cet instrument, et de celles qu'on attend de l'avenir. Que serait encore aujourd'hui l'astronomie sans le télescope? Vous vous rappelez peut-être l'origine d'un progrès plus remarquable encore, qui même semble dépasser tous les autres par sa beauté, sa grandeur et la prodigieuse importance des applications qu'on en a faites : un jour Newton fut témoin de la chute d'une pomme dans un jardin; rien de plus vulgaire qu'un pareil fait, assurément; mais il frappa néanmoins l'esprit de Newton, qui se demanda quelle était la cause du mouvement de cette pomme. Le germe était là; fécondé par les méditations de ce grand homme, il se développa, et vous savez que ses développements aboutirent à l'immortelle découverte de la théorie de la gravitation universelle! Vous comprenez d'ailleurs que chaque pas fait dans la voie du progrès général met en évidence quelque nouveau lien entre les parties constituantes de l'univers, dont les inépuisables harmonies se dévoilent graduellement à nos regards.

Si je ne me trompe, l'histoire future dira que la génération actuelle, ou peut-être la suivante, n'aura guère été moins favorisée que celle qui vit se produire l'invention du télescope, ou même la découverte de Newton. Par l'invention du télescope, les bornes de l'univers visible furent reculées presque à l'infini; par la découverte de Newton, nous savons qu'il y a

(1) Cette conférence est extraite du journal anglais, *Nature*, qui a eu l'obligeance de nous prêter ses clichés, ce dont nous le remercions. Dr Q.

dans l'univers une force toujours semblable à elle-même, s'exerçant partout de la même manière, suivant des lois qui sont devenus les bases de toute l'astronomie moderne; et pour notre part, nous avons vu naître le spectroscope, instrument merveilleux, qui nous révèle l'existence, dans l'univers, d'une matière partout semblable à elle-même et agissant partout de la même manière; de sorte que si la matière et la force ne sont pas identiques, ces deux choses, matière et force, peuvent être regardées comme les pierres fondamentales de l'univers que nous habitons.

Le but que je me propose dans notre réunion, c'est de vous initier à l'emploi du spectroscope, particulièrement pour l'examen des matières étrangères à notre planète, considérées, dans leurs relations chimiques. Pour vous rendre cette exposition plus intelligible, je devrai commencer par rappeler à votre mémoire, parmi les idées les plus générales de la chimie terrestre, celles qui s'appliquent le plus directement au sujet. Je devrai aussi raviver vos souvenirs sur les résultats que nous a fournis le spectroscope lui-même, relativement à la constitution moléculaire de la matière terrestre.

Et d'abord, qu'est-ce que la chimie? Aucun de vous n'ignore que c'est une science qui traite de certaines propriétés de la matière qui nous environne à la surface de la terre. Parmi les corps dont nous sommes environnés, les uns sont des êtres vivants, les autres des substances brutes, mais tous sont tellement diversifiés dans leur aspect, qu'on est porté d'abord à supposer qu'ils sont formés d'un nombre immense d'espèces de matière. Mais la chimie nous apprend que tous ces corps ne contiennent, en dernière analyse, que soixante-trois espèces de matière, ou, du moins, que jusqu'à ce jour on n'en a pas trouvé un plus grand nombre. Nous admettrons donc, au moins hypothétiquement, l'existence de ces soixante-trois *éléments*. Ce résultat est véritablement d'une simplicité admirable, mais la science simplifie toujours.

Nous pouvons, en premier lieu, considérer nos soixante-trois éléments dans leurs relations purement physiques, et nous trouverons qu'à la température ordinaire il y en a cinquante-six solides, deux liquides et cinq gazeux. Si, en second lieu, nous les considérons dans leurs relations purement chimiques, nous y trouverons des métaux, des métalloïdes, et certains corps d'une position douteuse entre les uns et les autres. Ces derniers corps, difficiles à classer, semblent servir de passage des métaux aux métalloïdes, de même que dans le règne organique il y a des êtres à caractères mixtes formant une sorte de transition du règne animal au végétal. La classification chimique des corps est indépendante de leur état physique, c'est-à-dire de l'état solide, liquide ou gazeux. Dans l'opinion populaire le nom de *métal* réveille l'idée d'un corps toujours solide, comme le fer, le cuivre, l'or, etc. Mais parmi les métaux les plus métalliques je pourrais vous citer un gaz; il s'y trouve d'ailleurs un liquide très-connu le mercure. Dans la classe des métalloïdes nous avons des gaz, notamment l'oxygène, l'azote et l'hydrogène, qui vous sont familiers; nous avons aussi un liquide le brome, et des corps que l'on considère ordinairement à l'état solide, tels que le phosphore, le soufre, le carbone et l'iode.

Si maintenant vous me demandez quels sont les instruments qu'emploie le chimiste pour démontrer cette merveilleuse simplicité, je répondrai que son principal instrument n'est pas un corps, mais une espèce particulière de mouvements, je veux dire qu'il consiste dans des mouvements *vibratoires*. Il trouve chaque corps formé par l'agrégation de millions de molécules, et il agit par des vibrations sur ces molécules. L'expérience lui a depuis longtemps appris que ces molécules sont plus ou moins complexes dans leur composition, qu'elles sont, d'une manière relative, plus ou moins volumineuses; il sait en outre qu'il doit agir sur les grosses molécules par les vibrations à grandes ondes qui constituent la chaleur; et que si les molécules sont, au contraire, de nature délicate ou moins complexe, il doit les attaquer par l'action de l'électricité, qui consiste dans des vibrations à ondes courtes.

Je vais tâcher d'être plus clair et de compléter l'explication, au risque de commettre quelques redites. Concevons un assemblage de vibrations linéaires ou de lignes vibrantes, disposées comme les rayons lumineux dans l'éventail du spectre solaire, et supposons que les longueurs d'ondes diminuent graduellement depuis la ligne qui forme une des limites de l'assemblage jusqu'à celle qui forme l'autre limite. En raison de la diversité des longueurs

d'ondes, ces vibrations auront des propriétés diverses, et pourront remplir des fonctions spéciales. Il s'en trouvera qui auront le pouvoir de nous procurer la sensation de lumière, parce qu'elle seront telles que notre œil et notre nerf optique puissent vibrer à leur unisson, et c'est là en effet ce qui a lieu dans la partie visible du spectre solaire. Les expériences prouvent que dans un tel assemblage, les vibrations à longues périodes, ou à grandes longueurs d'ondes, sont généralement les plus calorifiques, tandis que les vibrations à courtes périodes exercent une action chimique plus puissante. Celles qui se communiquent à notre œil sont comprises entre les cas extrêmes.

Il nous est permis d'admettre dans l'électricité des vibrations comme celles qui constituent la chaleur et la lumière; elles sont généralement à courtes périodes. Beaucoup de phénomènes électriques sont invisibles, et cependant il en est qui projettent une lumière si éclatante que nos yeux ont de la peine à la supporter. La pression a une grande influence sur le pouvoir lumineux des flammes; le gaz oxy-hydrogène peut recevoir une immense vibration de chaleur sans production de lumière sensible, et on le rend très-lumineux en augmentant suffisamment sa pression.

Les observations conduisent à établir que les grandes ondes de chaleur agissent principalement sur les molécules composées pour augmenter leur distance mutuelle, sans les décomposer chimiquement, de sorte qu'il n'en résulte qu'une dilatation de la masse totale; il faut excepter toutefois les températures très-élevées. Mais les petites ondes et l'électricité agissent sur les atomes dont se composent les molécules, et tendent à opérer leur dissociation. En chauffant de la glace, par exemple, on peut la convertir en eau liquide, et cette eau en vapeur; mais à moins de porter la température à un point extrême, il faut employer l'électricité pour rompre, dans chaque molécule, l'union de l'oxygène avec l'hydrogène. La chaleur qui n'est pas extrême, loin de détruire les composés chimiques, est ordinairement très-favorable à leur formation, et souvent il est nécessaire de l'employer pour les obtenir.

Dans un grand nombre de cas, la chaleur initiale qu'on emploie pour déterminer un commencement d'action chimique, en vue d'obtenir une combinaison, se renouvelle et s'entretient par la chaleur même qui est un des produits de cette action. Tel est, en particulier, le cas de la plupart des combustions ordinaires. Lorqu'il n'en est pas ainsi, l'action chimique ne peut se continuer qu'avec le secours permanent d'une source de chaleur artificielle, telle qu'un bec de gaz enflammé ; remarquez d'ailleurs que dans un bec de gaz il y a une action chimique entretenue par la chaleur qu'elle produit elle-même.

Si je laisse tomber dans de l'eau un morceau de potassium, il s'oxyde aux dépens de l'oxygène d'une partie de l'eau, qui se trouve ainsi décomposée, et dont l'hydrogène est mis en liberté; le potassium, comme vous le savez, brûle avec production d'une flamme éblouissante. Ici, les affinités chimiques sont assez puissantes pour dispenser de l'emploi d'une chaleur initiale ; mais ce qu'il nous importe surtout de remarquer, c'est qu'il y a tout à la fois, dans cette expérience, une combinaison et une décomposition, et que la décomposition est subséquente à la combinaison. Maintenant, si je veux effectuer seulement la décomposition de l'eau, j'emploie l'électricité, au moyen de deux fils métalliques attachés aux deux pôles d'une pile, suivant une disposition qui vous est familière.

Comme il est essentiel de donner à chaque terme une signification précise, nous nommerons atomes les dernières particules d'un élément, et molécule toute agglomération d'atomes. La molécule sera élémentaire, si tous ses atomes sont semblables; elle sera composée, si ses atomes sont dissemblables. Les théories chimiques se simplifieraient si tous les atomes étaient semblables, mais c'est un point sur lequel nous devons reconnaître notre ignorance; nous avons de nombreuses raisons de penser qu'il existe entre eux de grandes différences. Les atomes ne sont pas perceptibles à nos regards, et nous ne pouvons les étudier que dans les effets de leurs vibrations. Néanmoins, il a paru possible de déterminer leurs dimensions, et de les évaluer dans nos unités ordinaires de mesure. D'après un calcul de Sir William Thomson, les atomes d'une goutte d'eau ont une telle étendue que, si la goutte d'eau avait le volume de la terre, chacun de ses atomes serait plus petit qu'un boulet de canon, et plus grand qu'une balle de fusil (1).

(1) N'est-il pas regrettable que les résultats de M. W. Thomson soient presque toujours de la nature de

Je parle ici des vrais atomes, et non des atomes des chimistes, dont le poids est donné par eux comme le *poids atomique*. Il est probable qu'on aura souvent lieu de reconnaître que cet atome des chimistes est une molécule, même quelquefois très-complexe, décomposable par une forte chaleur ou par l'électricité. Le cas échéant, les densités des vapeurs, évaluées d'après le poids atomique, se trouveront affectées d'anomalies, parce que c'est le véritable atome, et non un atome conventionnel, qui est à considérer dans les hautes températures.

Mais il est temps d'arriver au spectroscope. Vous savez déjà comment on obtient un *spectre* par le double phénomène de la réfraction et de la dispersion de la lumière effectuées au moyen d'un prisme. On peut dire que tout instrument qui donne ainsi un spectre est un spectroscope. Quand la lumière est assez intense, l'instrument se réduit au prisme et à quelques pièces accessoires; quand elle est faible, comme celle que nous envoient les étoiles, il est nécessaire d'annexer un télescope à l'appareil. Ce qui fait la haute importance du spectroscope, ce sont les indications qu'il fournit sur la nature physique ou chimique des substances qui ont rayonné la lumière, ou des substances qui ont absorbé une partie de la lumière rayonnée. Nous nous bornerons d'abord à considérer les applications du spectroscope aux substances terrestres, pour nous occuper ensuite, d'une manière spéciale, des applications astronomiques.

En premier lieu, le spectroscope nous apprend si la substance lumineuse est à l'état solide ou liquide, ou si elle est à l'état gazeux. Dans le premier cas, le spectre est *continu*, c'est-à-dire qu'on n'y aperçoit aucune interruption dans les couleurs dont il se compose; le rouge, l'orange, le jaune, le vert, le bleu et le violet y ont la même continuité que dans l'arc-en-ciel. Mais si la matière lumineuse est un gaz ou une vapeur, pourvu qu'elle ne soit pas très-dense, les surfaces colorées sont interrompues par des lignes brillantes ou des bandes, variables dans leur nombre et dans leur aspect. La différence de ces deux sortes de spectres fournit donc des indications immédiates sur l'état physique de la substance lumineuse : cette substance est solide ou liquide, si le spectre est continu; elle est à l'état gazeux, si le spectre est discontinu, sauf le cas des gaz et vapeurs d'une densité exceptionnelle.

Je passe de suite à ce qui concerne la nature chimique des substances lumineuses. C'est ici surtout que les applications spectroscopiques acquièrent un immense intérêt, par tout ce qu'elles ont de merveilleux. On y voit la lumière se charger elle-même de faire l'analyse qualitative et quantitative des substances qui nous l'ont envoyée, quelle que soit la distance qui nous en sépare. En effet, les lignes brillantes, ou les bandes très-variables dans leur nombre, leurs positions et leurs caractère, affectent pour chaque espèce de substance une disposition particulière, qu'on nomme le spectre de cette substance, et qui sert de prime-abord à la faire

---

ceux qu'on ne peut vérifier; qu'il n'en donne pas les idées-mères sous une forme simple et parfaitement intelligible; que son algorhithme et ses formules transcendantissimes soient à peu près exclusivement à son usage personnel? Dans le cas actuel, l'ordre de grandeur qu'il assigne aux atomes fait naître une réflexion On conçoit des êtres doués de la même organisation que l'homme, et tellement petits que, pour eux, un des atomes de M. Thomson serait aussi vaste que l'est pour nous notre univers visible, la grandeur n'étant qu'une chose relative. Un de ces atomes peut donc devenir un univers semblable au nôtre, dans lequel peut-être un nouveau Thomson se livrerait au calcul des atomes de sa planète, car rien n'empêche d'y supposer fictivement le même ensemble de phénomènes *relatifs*. Les habitants de cet univers se jugeraient d'ailleurs tout aussi grands que nous pouvons nous juger nous-mêmes, et si on leur disait qu'il y a des mondes où un seul élément de matière est aussi volumineux que leur univers, ils auraient probablement quelque peine à le croire.

M. Thomson est une grande autorité scientifique; mais on a vu le grand mathématicien Cauchy se laisser lui-même dévoyer vers les subtilités dans ce qu'on peu nommer la métaphysique de l'espace. M. Thomson est le colosse d'une secte de réformateurs parmi lesquels il en est qui affirment que l'espace n'est pas infini, qu'il y a trois espaces, cinq espaces, ou qu'il n'y en a aucun; que rien n'est démontré en géométrie, etc. Voilà certainement des esprits bien profonds, s'ils ne sont influencés par l'amour du paradoxe, le prestige du merveilleux, etc., etc.

Dans le cours de l'année dernière, un savant mémoire sur le même sujet, donnant pour résultats les dimensions de quelques atomes en fractions de millimètre, fut traduit pour le journal de M. l'abbé Moigno; mais l'édifice était bâti sur des hypothèses, et l'auteur commençait par le déclarer.

Ne reviendra-t-on pas, finalement, à la doctrine des atomes *infiniment petits*, qui prévient toutes les objections sérieuses et toutes les difficultés? (*Note du traducteur.*)

reconnaître : c'est l'analyse qualitative. En outre, ces lignes brillantes varient dans une certaine mesure quand la pression de la substance augmente; souvent alors elles se compliquent de nouvelles lignes, elles s'élargissent en bandes ou en surfaces cannelées; de là résultent des indications sur la pression que supporte la substance gazeuse, et par suite sur sa densité, ou sur la quantité d'atomes qui s'en trouve contenue dans un volume donné : c'est l'analyse quantitative.

Le spectre fait reconnaître facilement, en premier lieu, si la substance expérimentée est un métal, ou si elle est un métalloïde, sauf le cas de ces substances dont la classification est incertaine entre les métalloïdes et les métaux.

Un spectre métallique est toujours un spectre à lignes, quand l'électricité est employée pour produire la vapeur du métal. Il n'y a qu'un petit nombre de métaux qui donnent des spectres à lignes à de basses températures; la plupart de ceux-ci sont des métaux monades qui se volatilisent facilement.

Un spectre métalloïdal est aussi un spectre à lignes lorsqu'on emploie l'électricité; mais en outre, et c'est là ce qui le distingue du spectre métallique, la chaleur sans l'électricité donne, par son action sur un métalloïde, un spectre qui, au lieu de lignes, a des bandes, ou des espaces cannelés. C'est ainsi que le soufre donne par la chaleur deux spectres à bandes, et par l'électricité un spectre à lignes.

Nous pouvons aussi distinguer, d'après les examens spectroscopiques, une molécule élémentale de toute molécule composée, mais ici une explication peut être nécessaire, je vais tâcher de la donner en peu de mots. Si le corps expérimenté est un élément métallique, nous avons un spectre si bien défini dans ses caractères qu'il suffit de l'avoir vu une fois pour qu'on puisse le reconnaître partout où il se montrera. On reconnaît pareillement les spectres des métalloïdes, qu'on obtient par la chaleur; ils diffèrent tellement des spectres métalliques que l'on ne peut confondre les uns avec les autres. Il en serait de même pour des molécules composées entièrement, soit de métaux, soit de métalloïdes. Mais supposons que le corps soumis à l'expérience soit une combinaison d'un métal et d'un métalloïde, par exemple un sel de strontium, tel qu'un chlorure ou un iodure, etc. Dans ces divers cas, nous aurons des molécules composées de deux substances très-différentes dans leur nature; et une chaleur assez intense pour les rendre lumineuses n'a pas le pouvoir de les décomposer comme le fait l'électricité.

Cependant, les spectres donnés par les molécules composées présentent eux-mêmes des caractères définis qui, non-seulement les distinguent des spectres donnés par les éléments, mais en outre qui les différencient parfaitement entre eux, selon la composition particulière de chaque corps. C'est ainsi, par exemple, que si un observateur a vu une fois le spectre de l'iodure de strontium, il en reconnaîtra les caractères dans un spectre quelconque, et partout où il le reconnaîtra il pourra affirmer la présence de l'iodure de potassium dans la substance qui aura donné le spectre. Une remarque analogue s'applique notamment à la nombreuse classe des molécules composées de deux substances dont une est de l'oxygène. Leurs spectres ressemblent beaucoup à ceux des métalloïdes, et n'en diffèrent qu'en ce que leurs bandes sont plus avancées vers le violet, et ont de plus grands intervalles. Généralement, c'est par de telles différences qu'on distingue entre eux les spectres qui ont le plus d'analogies dans l'ensemble de leurs caractères.

Lorsqu'il s'agit d'opérer sur une molécule binaire quelconque, c'est-à-dire composée de deux atomes de substances chimiquement différentes, on doit se demander d'abord quelle sorte de vibrations on mettra en action; car, selon qu'on agira par les grandes ondes de la chaleur ou par les petites ondes de l'électricité, on obtiendra des spectres différents. En outre, si l'on emploie la chaleur, les spectres peuvent varier beaucoup suivant les degrés de température.

Prenons encore pour exemple l'iodure de strontium. En faisant varier graduellement sa température, nous pourrons suivre les changements qui s'accompliront dans le spectre : nous y verrons certaines lignes ou bandes s'effacer peu à peu et finir par disparaître, tandis que d'autres feront leur apparition d'une manière aussi graduelle. Si nous avons un mélange à une température assez élevée pour que les éléments soient dissociés, et que nous abaissions

graduellement la température, de manière que les éléments opèrent leur combinaison, nous verrons d'abord distinctement les lignes des spectres des deux éléments non combinés; mais à mesure que la combinaison s'effectuera, nous verrons ces lignes remplacées par celles qui caractérisent le spectre particulier au composé nouvellement formé. Ces faits se produisent avec tant de précision et de régularité, qu'on peut en prévoir et en prédire tous les détails, dans tous les cas où nous connaissons les lignes des spectres qui correspondent aux éléments, et celles du spectre correspondant au corps résultant de leur combinaison.

Voici maintenant quelques remarques importantes pour les applications astronomiques, et de nature à élargir nos idées sur les différences qui existent entre les métaux et les métalloïdes, dans leurs caractères spectroscopiques.

Si je prends de la vapeur de sodium à une très-basse température, et que je la porte graduellement à la plus haute température qu'il soit possible de produire, soit par la chaleur aux grandes ondes, soit par l'électricité, je trouve que son spectre ne change pas, et que par conséquent il n'est survenu aucune différence dans l'arrangement moléculaire du sodium, pendant qu'il parcourait ce grand intervalle de températures. Le sodium est resté invariable quant à ses propriétés spectroscopiques.

Si maintenant je prends un autre élément que le sodium, par exemple le fer, je trouve que par l'emploi de la chaleur il est extrêmement difficile de séparer les molécules du fer des molécules diatomiques ou polyatomiques de la vapeur du fer. Mais par l'électricité on peut obtenir la vapeur non-atomique du fer; or, si j'emploie ce moyen, je trouve que le spectre de la vapeur du fer ressemble dans ses caractères généraux, à part quelques différences dans les positions des lignes, au spectre que nous donnait la vapeur de sodium. Le spectre du fer s'est d'ailleurs simplifié, lorsque ce métal est devenu monade; il se compliquerait de nouvelles lignes, si, à partir de cet état il acquérait un certain degré d'atomicité.

Enfin, supposons qu'au lieu de prendre un métal monade, tel que le sodium, dont le spectre n'a qu'un petit nombre de lignes, ou un métal polyatomique, tel que le fer, avec son spectre à lignes nombreuses, nous prenions un métalloïde : nous trouverons alors que ces conditions ne subsistent plus. Il semble que dans le cas des métalloïdes, tout changement qui survient dans la température, même quand elle est très-basse, produit quelque modification dans le spectre. Par l'emploi de l'électricité, comme je l'ai déjà dit, on obtient des spectres, au moins, de la plupart des métalloïdes, mais ces spectres ne restent pas invariables, comme celui du sodium, dans les variations de la température. Quand le métalloïde est porté de la température ordinaire à la température de l'arc électrique, on obtient successivement plusieurs spectres, souvent remarquables par leur complète, et je dirais volontiers, par leur belle dissemblance. On en obtient quatre, par exemple, dans le cas du soufre.

J'ajoute deux mots sur les différences spectroscopiques qui existent entre les métaux, les métalloïdes et leurs composés. Un métalloïde a toujours un spectre à bandes ou à espaces cannelés, lesquels se trouvent quelquefois dans la partie centrale du spectre, c'est-à-dire dans les parages du vert, tandis que dans les spectres des métaux on ne trouve que des lignes brillantes, et c'est ordinairement dans le voisinage du violet que ces lignes sont les plus nombreuses. Enfin dans les cas de molécules composées, comme celles de l'iodure de strontium, par exemple, on trouve des bandes ou des espaces à moitié cannelés, et des lignes à demi formées.

Vous voyez donc que par l'emploi de l'électricité, tous les éléments donnent des spectres. Puisque ces spectres correspondent au dernier degré de simplification de la matière, nous les nommerons des *spectres atomiques.*

Par la chaleur ou par l'électricité on n'obtient qu'un spectre continu des corps solides ou liquides, et de quelques vapeurs qui se rapprochent de l'état liquide par leur grande densité. Ces nouveaux spectres seront nommés *spectres moléculaires.*

Dans le cas des métalloïdes on obtient des spectres à espaces cannelés : ce seront des *spectres sous-atomiques.*

Finalement, dans le cas des molécules composées, on obtient tantôt par la chaleur, tantôt par l'électricité, des spectres qui diffèrent de tous les précédents, et qui seront pour nous des *spectres atomiques composés.*

Jusqu'ici je me suis borné à vous exposer, aussi brièvement que possible et comme un simple préliminaire de mon sujet, les faits principaux sur lesquels se fonde l'analyse spectrale, appliquée seulement aux substances chimiques de notre planète. Je vais maintenant essayer de vous faire voir comment la même méthode d'analyse a pu être étendue aux astres, et généralement à toute matière lumineuse dans l'espace. A cette nouvelle exposition, qui sera elle-même très-sommaire, j'ajouterai l'indication de quelques-uns des résultats obtenus jusqu'à ce jour dans cette intéressante étude, qui est l'objet spécial de la chimie céleste.

Pour procéder aux observations spectroscopiques dans la chimie céleste, une condition préalable est nécessaire : elle consiste dans l'annexion d'un télescope au spectroscope. Le spectroscope ne cessera pas d'être l'instrument fondamental, celui qui opère la décomposition des rayons lumineux, sans laquelle il n'y a pas d'analyse; mais le télescope remplira néanmoins une fonction très-importante, et même indispensable, car elle consiste à recueillir et à condenser les lumières trop faibles avant qu'elles arrivent dans notre œil. Voici la photographie d'une pièce détachée d'un télescope dont l'industrie britannique a droit de s'enorgueillir, car c'est le plus puissant des télescopes qui existent dans le monde; cette pièce en est l'*oculaire*. Vous voyez, représentée de la même manière, la partie de l'instrument qui contient l'importante pièce qu'on nomme l'*objectif*; puis les tubes qui font l'office de chercheurs dans le ciel.

Vous vous ferez une idée de la quantité relative de lumière que ce télescope recueille pour l'utiliser, quand vous saurez que le diamètre de la pupille de l'œil n'est pas d'un quart de pouce (6 millimètres), et que le diamètre de l'objectif est de 25 pouces (630 millimètres); car, comme vous le savez, la quantité de lumière utilisée a pour mesure le rapport des carrés de ces deux dimensions linéaires. Sans le secours du télescope, l'observation des spectres d'étoiles serait absolument impossible, on n'en apercevrait même pas une trace. Mais avec le concours des deux instruments, on obtient des spectres stellaires qu'il est possible de scruter et d'étudier dans leurs détails, jusque dans leurs lignes les plus délicates.

Maintenant, si notre télescope a été convenablement ajusté à notre spectroscope, et que l'appareil total soit prêt à faire son service, vers quel point du ciel le dirigerons-nous? Vous comprendrez d'abord très-facilement que ce ne doit pas être vers la lune. Les observations de la lune nous seraient, en effet, parfaitement inutiles, elles ne pourraient rien nous apprendre sur la constitution chimique de cet astre, parce qu'il n'a pas d'atmosphère; d'ailleurs, la lune ne nous envoie qu'une lumière de seconde main, la lumière du soleil considérablement affaiblie. Je reviendrai sur le rôle des atmosphères dans les phénomènes spectraux. Les planètes ont des atmosphères, qui plus tard pourront nous révéler beaucoup de secrets, parmi ceux qui excitent le plus vivement notre curiosité; elles donnent de beaux spectres avec leur lumière empruntée du soleil. Mais en ce moment, ce que nous avons de mieux à faire pour notre introduction dans la chimie céleste, c'est de diriger nos observations vers les corps qui brillent de leur lumière propre. A cet égard, je dois commencer par vous dire que les corps lumineux par eux-mêmes se divisent, pour le spectroscope, en deux catégories très-distinctes : dans la première se rangent les *comètes*, les *nébuleuses* et les *météores*; dans la seconde, le *soleil* et les *étoiles fixes*. Ce qui fait d'ailleurs la différence essentielle entre ces deux classes de corps, c'est que les premiers n'ont pas d'atmosphère, tandis que les autres en ont une. La lumière qui nous est envoyée par une comète, une nébuleuse ou un météore nous arrive telle qu'elle a été rayonnée, de sorte que nous tirons de l'examen de son spectre des conclusions sur la nature chimique de la matière rayonnante elle-même. Mais il en est autrement pour le soleil et les étoiles fixes, ces corps ayant des atmosphères : dans chacun d'eux, une grande partie de la lumière rayonnée est arrêtée par l'atmosphère, et il en résulte qu'au lieu d'une lumière totale, nous ne recevons qu'une différence de lumière.

Comme le soleil n'est qu'une étoile, qui ne diffère des autres étoiles que par sa proximité de la terre, je le comprendrai désormais dans la classe générale des étoiles.

J'ai maintenant à vous dire que c'est la composition chimique de l'atmosphère qui arrête la lumière émise par l'étoile. Si les étoiles n'avaient pas d'atmosphère, ce seraient des corps solides ou liquides, et par conséquent leurs spectres seraient continus; nous ne pourrions

en conclure aucun indice sur la nature de leur substance, ni, à plus forte raison, en faire une analyse qualitative et quantitative ; en un mot, la chimie stellaire n'existerait pas.

Il suit de là que nous aurons à considérer les phénomènes spectraux produits par rayonnement direct dans les corps de la première classe, et par absorption de lumière dans ceux de la seconde.

Nous commençons par les comètes. Nous n'avons pas eu le bonheur de voir l'apparition de quelque grande comète depuis que l'usage du spectroscope s'est généralisé, mais beaucoup de petites ont pu être observées.

Il y a particulièrement un spectre qui paraît être commun à un grand nombre de substances qui contiennent du carbone ; et je puis remarquer, à cette occasion, que parmi les soixante-trois éléments admis jusqu'à ce jour, le carbone est le seul qui nous donne, par la puissance de l'arc électrique, l'apparence d'un spectre composé parfaitement distinct. Je vais mettre sous vos yeux, en regard de ce spectre générique des composés de carbone, le spectre de ce qu'on appelle le noyau ou la tête d'une comète, pour que vous en puissiez faire la comparaison. Cette comète fut observée, il y a quelques années, et il m'est permis de dire que son spectre s'accorde, au moins dans une grande étendue, sinon exactement sur tous les points, avec ceux qu'ont donnés, depuis cette époque, plusieurs autres comètes. On serait ainsi porté à conjecturer que la matière dont sont formées les comètes contient du carbone, ou du moins quelque substance qui lui ressemble par son spectre.

Fig. 1. — Tête et enveloppe d'une comète.

Suivant l'opinion de Schiaparelli, les météores et les étoiles filantes se rapprocheraient beaucoup des comètes par les caractères de leurs spectres. Je ne crois pas, néanmoins, que dans le cas des étoiles filantes on ait reconnu positivement le spectre cométaire ; mais on a constaté dans plusieurs bolides la présence de la vapeur de sodium, indiquée par sa double ligne brillante dans la partie jaune du spectre. D'une autre part, les météorites sont de grands météores qui, à des époques quelconques, sont tombés sur la terre, et que nous pouvon sexaminer à notre aise, que nous pouvons même analyser suivant les procédés ordinaires des chimistes. On en a fait une classification assez grossière, en y distinguant les météorites ferrugineux et les météorites pierreux, ou bien encore les météorites qui contiennent des molécules métalliques élémentaires, et ceux où l'on ne trouve que des métaux associés aux métalloïdes. Peut-être serviront-ils plus tard à confirmer des observations spectroscopiques.

C'est à M. Huggins, un de nos compatriotes les plus dévoués au progrès de la spectroscopie, que nous devons la plupart des observations de nébuleuses faites dans ces dernières années. Entre autres résultats, il a trouvé les suivants : Les nébuleuses sont formées de gaz, sans autre espèce de corps, ou de gaz qui contiennent des solides en suspension ; en outre, parmi ces gaz, la présence de l'hydrogène est indiquée par une des lignes brillantes ; de sorte que la même méthode nous apprend qu'il y a probablement un composé de carbone dans les comètes, et qu'il y a indubitablement dans les nébuleuses, non un composé de carbone ou d'autre substance, mais un véritable élément de notre planète, l'hydrogène. (Fig. 2.)

C'est là incontestablement un grand pas de fait. Il y a seulement quelques années, n'aurait-on pas traité de chimérique la pensée qu'il pût jamais devenir possible à l'homme de découvrir quoi que ce soit dans la nature de cette matière nuageuse à peine perceptible pour nos yeux, et dont nous sommes séparés par des distances qui, peut-être, surpassent tout ce que nous pouvons concevoir ?

Voilà pour les comètes, les météores et les nébuleuses, ces amas de matière qui ont la propriété d'être lumineux, sans être pourvus d'atmosphères absorbant une partie de leur lumière. Je passe donc à ce qui concerne les étoiles.

Je vous présente un diagramme qui vous donnera une idée d'un admirable travail accom-

pli par le Père Secchi, à Rome. C'est le premier sur lequel j'appelle votre attention, mais j'en ai ici quelques autres.

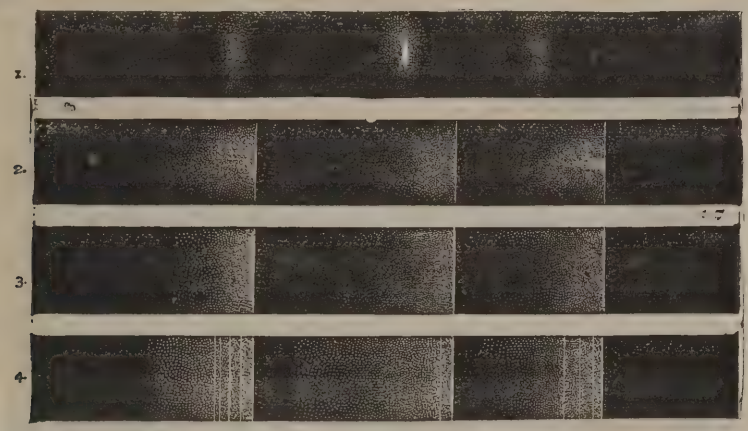


Fig. 2. — 1, spectre de la comète de Brorsen; 2, spectre de la comète de Winnecke; 3, spectre du carbone dans le gaz oléfiant; 4, spectre du carbone dans l'huile d'olive. (Huggins.)

Les spectres représentés dans le diagramme du Père Secchi sont ceux de diverses étoiles. Vous découvrez entre eux, à première vue, des différences notables, les uns contenant certaines lignes que d'autres ne contiennent pas; ceux-ci étant plus simples, ceux-là plus complexes.

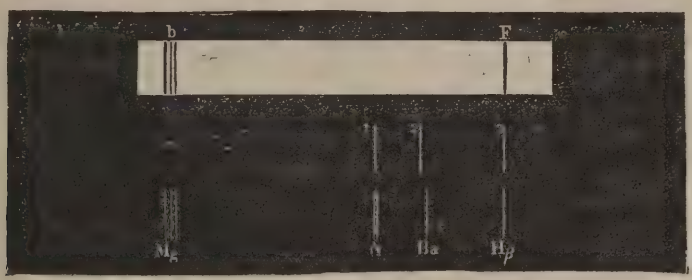


Fig. 3. — Spectre de nébuleuse. — 1, 2, 3, lignes observées. Le spectre solaire est représenté de *b* à F, dans le haut; dans le bas sont les lignes brillantes du magnésium, de l'azote, du baryum et de l'hydrogène.

Mais si vous portez vos regards tant sur ce diagramme que sur les suivants, que je vous présente maintenant, vous trouverez qu'il se trouve aussi des différences marquées dans les caractères généraux des spectres. Le spectre de l'étoile α d'Hercule est un excellent spécimen des spectres à structures cannelées que donnent les métalloïdes, en opposition aux spectres à lignes que donnent les métaux.

Un examen comparatif des spectres d'étoiles dans toutes leurs variétés a conduit Rutherfurd et le Père Secchi à en distinguer trois sortes, cette distinction étant fondée principalement sur la prédominance des lignes plus ou moins épaisses et plus ou moins nombreuses, ou des espaces cannelés ou des bandes. Ces trois classes peuvent être représentées par Sirius, α d'Hercule et α d'Orion. Voyez combien est simple le spectre de Sirius, remarquez l'épaisseur et le petit nombre de ses lignes, qui attestent la présence de l'hydrogène. Le spectre de α de la Lyre est analogue à celui de Sirius. Dans α d'Hercule, au contraire, les lignes sont minces et nombreuses, et vous remarquerez les bandes de α d'Orion.

Fig. 4. — Anneau de la nébuleuse dans la Lyre, avec son spectre.

D'après ces considérations, si elles sont fondées sur des observations exactes, nous devons admettre trois sortes d'absorption de la lumière des étoiles dans leurs enveloppes atmosphériques. Nous en avons une, d'abord, qui peut être nommée l'absorption simple, parce qu'elle ne produit qu'un petit nombre de lignes. La seconde sorte d'absorption pourrait, en toute

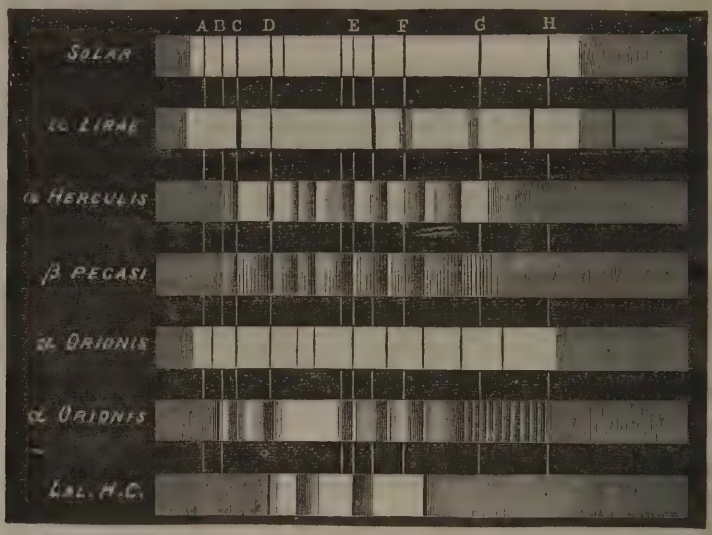


Fig. 5. — Divers spectres d'étoiles. (Secchi.)

rigueur, être considérée comme étant de même nature que la première, car elle n'en diffère réellement que par la multiplication des lignes, qui deviennent plus minces et plus rapprochées. Quant à la troisième, elle diffère totalement des deux autres par sa nature. Au lieu d'une absorption de lignes, c'est une absorption de bandes. Je suis d'avis de la nommer absorption métalloïdale.

Il faut avouer cependant que si nous étions limités à l'observation de ces étoiles que la distance réduit à des points lumineux, malgré tous les efforts et toute l'habileté de M. Huggins et du Père Secchi, nous ne pourrions guère espérer d'en apprendre beaucoup plus sur leur compte. Mais, heureusement, nous avons une étoile incomparablement plus rapprochée de nous, la grande étoile qui se nomme le Soleil ; et vous comprendrez que si nous étudions le spectre solaire avec toute l'attention qu'il mérite, nous pourrons en tirer les plus utiles inductions pour l'interprétation des diverses particularités que nous offrent les spectres de toutes les autres étoiles.

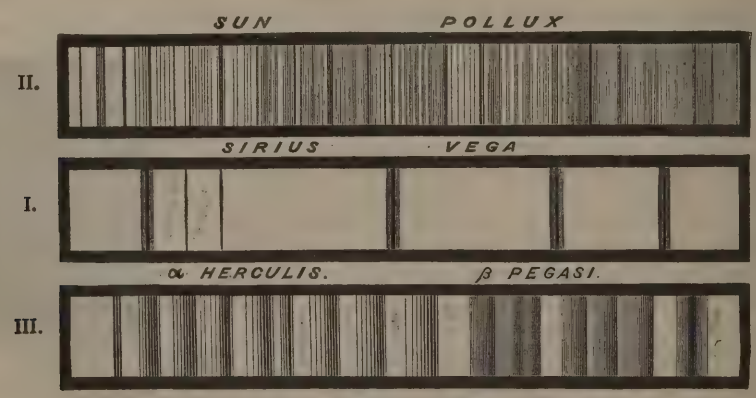


Fig. 6. — Les trois classes d'étoiles. (Secchi.)

Je n'ai pas besoin de vous dire que, dans tous les temps, on a cherché à savoir ce qu'est le Soleil ; mais c'est de nos jours qu'on a fait les efforts les plus actifs, et avec les moyens les plus puissants, pour pénétrer le mystère de sa constitution physique et chimique. Voici, sur ce sujet, des considérations importantes pour la chimie céleste.

Observons le Soleil dans son aspect ordinaire. Nous découvrirons des taches sur son disque et une diminution sensible de sa lumière éblouissante vers les bords. Ces deux effets sont dus à une absorption de la lumière par l'atmosphère du Soleil.

Vous serez peut-être surpris d'apprendre que le Soleil, tel que nous le voyons habituellement, n'est pas le Soleil tout entier. Pour le compléter, il faut y joindre une masse énorme de vapeurs qui l'enveloppent de toutes parts, et que l'éclat de sa lumière nous rend invisibles. Cependant, ces vapeurs sont elles-mêmes lumineuses, elles deviennent visibles dans une éclipse totale du noyau de l'astre, et donnent lieu à des phénomènes extrêmement remarquables.

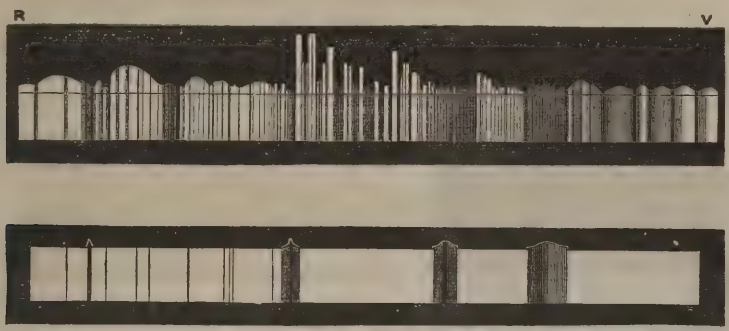


Fig. 7. — Spectres de l'α d'Orion et de Sirius (Secchi). Dans le premier, l'intensité de la lumière est proportionnelle à la hauteur des lignes.

Dans l'observation d'une éclipse de Soleil, au moment où elle devient totale, on voit apparaître autour du disque sombre de la lune quelque chose de brillant qui s'étend, en s'affaiblissant, jusqu'à des distances considérables. Vous pouvez en juger par une photographie qui représente l'éclipse de 1870, observée à Syracuse. Je la recommande à votre attention.

Voici une autre photographie plus intéressante encore, car elle fut prise dans l'Inde pour l'éclipse de 1871, dont l'observation nous a révélé beaucoup de faits nouveaux. (Fig. 8.)

Je vais tâcher de résumer ce qui est acquis aujourd'hui sur la constitution du Soleil. Son atmosphère, dont la lumière s'affaiblit graduellement, n'a pas de limites qu'il soit possible de déterminer avec précision, mais elle s'évaluerait en centaines de mille lieues. On peut y remarquer d'abord une enveloppe extérieure formée d'un élément plus léger que l'hydrogène et qui est inconnu sur notre planète. Sous cette première couche, il en est une seconde où l'élément dominant est l'hydrogène et qui a reçu le nom de chromosphère ; la partie la plus brillante de cette couche hydrogénée est très-voisine du noyau du Soleil, et sa lumière est assez éclatante pour qu'on puisse, par l'emploi de certains moyens, l'apercevoir sans le secours d'une éclipse. Enfin, la chromosphère enveloppe une énorme quantité de vapeurs des divers éléments qui existent dans le Soleil. Pour les phénomènes spectroscopiques, ces vapeurs jouent un rôle d'inversion, car c'est à l'absorption de la lumière du Soleil par ces vapeurs qu'est due en grande partie la formation du spectre solaire (1).

(1) On sait que l'éminent spectroscopiste, M. Lockyer, n'est pas moins méthodique et complet dans ses expositions écrites qu'habile et ingénieux dans ses expériences. Il peut sembler cependant que la reproduction sténographique de sa leçon laisse quelque chose à désirer sous ce rapport, notamment une définition claire et précise de ce curieux phénomène d'*inversion*, ou de renversement d'impression de lumière, qu constitue les *spectres d'absorption* ; phénomène qu'on peut d'ailleurs réduire, dans son idée fondamentale, à une conversion des lignes brillantes propres aux spectres des gaz ou vapeurs contenus dans l'atmosphère du Soleil ou d'une étoile en lignes d'apparence obscure, par leur projection sur la surface, plus brillante encore, du noyau de l'astre lumineux. Mais ce résumé des principes de la science nouvelle et les vues synthétiques du savant conférencier n'en conservent pas moins tout leur intérêt. (*Note du traducteur.*)

On a fait de nombreuses photographies du spectre solaire; en les examinant, vous devrez vous rappeler que la complexité d'un spectre dépend, non-seulement du nombre des éléments de nature différente qui ont agi sur la lumière, mais encore de la pression que supportaient ces éléments dans leur état de vapeur; qu'il faut généralement, pour interpréter un spectre, connaître les lignes ou les bandes correspondantes à chaque espèce de vapeur, et, pour une même vapeur, celles qui correspondent aux divers degrés de pression, en tenant compte de l'épaisseur des lignes, car ce n'est qu'à cette condition qu'on peut effectuer une analyse à la fois qualitative et quantitative. C'est ainsi, par exemple, que la grande épaisseur des lignes d'absorption du calcium dans le spectre solaire annonce qu'il y a dans le Soleil abondance de calcium.

Si, maintenant, vous désirez savoir quels sont les éléments qu'on a trouvés dans le Soleil, je vous dirai que la liste en est déjà passablement longue; on y a trouvé notamment : le magnésium, le sodium, le titanium, le calcium, le nickel, le chromium, le fer, le manganèse, l'aluminium, le cuivre, le zinc, le baryum, le cobalt, etc. Dernièrement, on a obtenu de fortes raisons d'y ajouter le potassium, le plomb, le cérium, l'uranium, le strontium et le cadmium. Si l'on remplace les *poids atomiques*, de nouvelle création, par les anciens *poids de combinaison*, on trouve que la disposition des couches qui contiennent ces divers éléments autour du Soleil est, au moins à très-peu près, celle qui s'accorde le mieux avec l'ordre des densités.

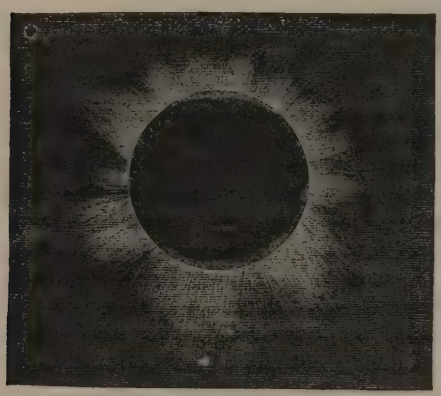


Fig. 8. — La couronne du Soleil (éclipse de 1871).

Telle est la sentence que prononce le prisme dans la grande question de la constitution chimique du Soleil. Vous jugerez sans doute que le prisme a déjà fait beaucoup en nous apprenant que ces divers éléments, qui font partie de la terre, participent également à la composition du Soleil; mais je pense qu'au point de vue de la connexion du Soleil avec les autres étoiles, le prisme a fait plus encore, et surtout qu'il fera plus dans l'avenir.

Nous pouvons remarquer, par exemple, que le spectre solaire nous fournit, par le caractère général de ses lignes, un moyen d'assigner au Soleil sa place parmi les étoiles. Nous avons vu, en effet, que les étoiles sont divisées en trois classes spectroscopiques, et il est intéressant de savoir à laquelle appartient le Soleil. Son spectre présente-t-il, comparativement avec les étoiles, peu de lignes, ou beaucoup? A-t-il des espaces cannelés ou des bandes? Le fait est que son spectre n'est pas simple, il est même assez chargé de lignes; mais on n'y aperçoit ni bandes, ni espaces cannelés, et, en conséquence, il se range dans la seconde classe.

Sur le nombre total des étoiles observées jusqu'à ce jour, nombre qui s'élève à 500 environ, on estime que 300 sont de la seconde classe, et l'on remarque que ce groupe contient la plupart des étoiles brillantes. Quant aux étoiles de la troisième classe, on n'en a trouvé que 27 sur les 500. N'y a-t-il pas ici encore à tirer des faits quelques nouvelles inductions, au point de vue soit de leur coordination, soit de leur connexion mutuelle, car telle est la question que doit se poser continuellement l'homme scientifique dans le cours de ses recherches expérimentales. Pour moi, je suis convaincu que la connexion mutuelle des faits, dans le cas présent, ressortira des considérations fort simples que je vais vous présenter. Comme la chaleur tend généralement à séparer les éléments de matière, on admet qu'au delà d'une certaine limite que nous ne connaissons pas, elle est capable d'effectuer la décomposition de tous les corps composés; c'est ce qu'on nomme la température de dissociation. D'un autre côté, il est naturel d'admettre que les étoiles les plus brillantes, et de la flamme la plus blanche, sont les plus chaudes, et qu'elles sont même à la température de dissociation, tandis que les étoiles ternes et à teinte rougeâtre sont au-dessous de cette température. Il s'ensuit que, dans les premières, tous les atomes doivent être séparés chimiquement, et qu'ils ne

doivent pas l'être dans les secondes. Or, s'il en est ainsi, les premières doivent avoir des spectres plus simples que les secondes, car les éléments séparés sont moins nombreux, et, par conséquent, doivent donner moins de lignes que les divers composés qu'ils peuvent former par leurs combinaisons.

Les températures du Soleil et des étoiles brillantes doivent être, suivant les plus grandes probabilités, si prodigieusement élevées, qu'elles semblent être hors de toute comparaison avec les pitoyables températures de nos fourneaux et de nos arcs électriques ; je ne sais même si le mot température est ici applicable. Dans ces astres, tous les éléments sans exception doivent être dissociés, et de là ce caractère des spectres de la première classe, si remarquable dans Sirius, qui est la plus brillante des étoiles et l'une des plus belles par la pureté de sa flamme. Notez bien, d'ailleurs, qu'en raison même de l'abondance de leur lumière, si leurs spectres avaient un plus grand nombre de lignes, on ne manquerait pas de les apercevoir. Le contraire, évidemment, doit avoir lieu dans les étoiles de la troisième classe ; leur basse température favorise l'existence de ces composés de métaux et de métalloïdes qui se manifestent par une grande complexité de lignes, ou par des bandes ou des structures cannelées. Vous voyez que cette explication assigne aux faits observés une cause très-simple, et généralement, dans l'interprétation des phénomènes de la nature, la simplicité des causes est un cachet de vérité.

Dois-je terminer ici ma modeste tâche ? N'aurais-je pas à dire encore quelque chose sur les comètes et les météorites, qui ont tant de droits à notre attention ? En ce qui les concerne, une question intéressante semble résolue. Tous les astronomes acceptent aujourd'hui la belle hypothèse de Schiaparelli, suivant laquelle une comète n'est qu'un amas de météores ou de météorites, ou de corps qu'on nommera comme on le voudra, voyageant dans un orbite autour du Soleil, et auxquels sont dues, dans le voisinage de la terre, les pluies d'étoiles filantes que vous connaissez. On sait positivement qu'une comète est en relation avec les météores qui nous inondent dans le mois de novembre, et qu'il en est ainsi d'une autre comète à l'égard des météores du mois d'août ; et nous avons tout lieu de croire que ces météores ou météorites, ou étoiles filantes, sont disséminés en nombre presque infini sur toute l'étendue de l'orbite qu'ils parcourent.

Mais dans cette hypothèse, comment expliquer l'accord de tant de millions de corpuscules à parcourir une même orbite ? Nous ne saurions le dire, mais je suis persuadé que le prisme est destiné à répandre une immense lumière sur ce sujet, qui semblerait même déjà s'éclairer de quelques rayons. Supposons, par exemple, que d'une étoile de la seconde classe, ne contenant pas de métalloïdes, des parcelles de sa masse soient projetées successivement, à l'état de vapeur, hors de sa sphère d'attraction, sous l'empire des forces qui sont en action dans son atmosphère, et qu'elles entrent dans la sphère d'activité du Soleil ; ces vapeurs, en se refroidissant, formeraient principalement ces petites masses solides qui constituent les météorites ferrugineux, composés presque entièrement de fer et de nickel. Une étoile de la troisième classe, contenant un grand nombre de métalloïdes et de leurs composés, avec peu de métaux, donnerait pareillement les météorites siliceux.

Si une telle hypothèse se trouvait être la vérité, il semblerait qu'une comète aurait été simplement, dans son origine, un grand météorite contenant des matières capables de se volatiliser à des températures peu élevées. Or, les hydrocarbures tiennent une place importante parmi les corps volatils à de basses températures, et nous avons déjà vu que le carbone ou les composés de carbone sont les seules espèces de substances qui semblent indiquées, jusqu'à ce jour, par les spectres des comètes.

Déjà le prisme fait ressortir de frappantes analogies entre les étoiles, les comètes et ces matériaux détachés qui parfois viennent étourdiment se heurter à notre planète ; il tend évidemment à unifier tous ces corps dans leur nature et leur origine.

Quant aux nébuleuses, j'ai mentionné brièvement ce que le prisme nous en apprend, et nous devons présumer que, sur ce point aussi, il n'a pas encore dit son dernier mot. Je ne craindrais pas d'affirmer qu'avant que le monde soit beaucoup plus vieux qu'il ne l'est, le prisme aura mis en parfaite évidence les liens qui rattachent les nébuleuses aux étoiles ; et cependant il y a ici une grande difficulté. Mais, vous le savez, les difficultés ne doivent être

qu'un stimulant pour nos efforts. Loin de chercher à nous les dissimuler, nous devons les envisager hardiment dans toute leur étendue, et songer que c'est le mérite de les vaincre qui fait la gloire des succès,

En terminant, j'exprime le regret que cette exposition n'ait pas été plus complète, et que, malgré toute l'ardeur qui m'anime dans un pareil sujet, la tâche d'enseignement ait pu vous paraître au-dessus de mes forces. J'ose penser, du moins, que vous avez compris la haute importance du vaste champ d'investigation qui vient à peine de s'ouvrir devant nous, et que vous partagerez ma conviction, qu'un temps peu éloigné viendra où la chimie céleste sera universellement reconnue comme une des principales branches de la science humaine.

NOTE SUR LA THÉORIE DE LA FORMATION DES NITRES AU PÉROU.

Par Antony Guyard (Hugo Tamm).

Je viens exposer ici le résultat d'observations directes faites, sans idées préconçues, sur le terrain même. Mes moyens d'observation étaient peu nombreux, mais exacts : un œil depuis longtemps déjà accoutumé aux réactions chimiques, quelques réactifs chimiques et le réactif physico-physiologique, le plus important de tous, un corps et un esprit accoutumés à l'observation.

Mes observations renversent de fond en comble la plupart des théories émises avant moi à ce sujet; mais je n'éprouve aucune pitié, parce qu'elles avaient été apportées toutes faites du fond des laboratoires européens, et qu'on en avait affublé la nature au Pérou sans souci de la vérité (1).

Les districts salpêtrés du Pérou forment un plateau d'une hauteur moyenne de 3,000 pieds, d'une largeur moyenne de 15 à 20 lieues, et de plusieurs centaines de lieues de long. Le sol y est agité presque tous les jours, et souvent plusieurs fois par jour, par des tremblements de terre comparables à l'ébranlement des maisons dans les rues où passe un camion chargé.

Le plateau nitrifère est un immense vase à précipiter, éloigné d'une distance moyenne de 15 à 20 lieues des Cordillères, ou des cornues titanesques; les volcans ont déversé les produits acides qui, en réagissant sur les matières terreuses et alcalines des montagnes, ont formé tous les produits qu'on rencontre aujourd'hui sur le plateau nitrifère.

Il existe encore des *témoins* qui permettent de se faire une idée exacte du passé chimique et géologique de ces contrées qui ne sont plus ce qu'elles ont été.

Les ruisseaux desséchés, remplis de cailloux roulés, prouvent que l'eau y a coulé; leur direction montre d'où ils venaient et où ils allaient. Ici, d'une colline calcaire, ils se dirigent sur un bassin formé de sulfate de chaux; là, d'une montagne porphyrique ou granitique, ils se déversent dans un bassin de nitre ou de sel.

Le bassin salpêtré repose sur une chaîne de hautes collines porphyriques se décomposant à l'air, même de nos jours, et formant la source inépuisable de tous les alcalis des matières salines. Les kaolins et autres argiles résultant de cette décomposition se retrouvent partout et témoignent de ces faits.

Tout d'abord, le vaste bassin porphyrique se recouvrit d'un plateau calcaire qui a presque disparu depuis, en laissant derrière lui des témoins de son antique présence, sous forme de collines mamelonnées, peu élevées, placées en général au centre même des nitrières. A vol d'oiseau, ces collines indiquent que le nitre existe dans les sous-sols.

A une certaine époque, les volcans, près desquels de nos jours encore le soufre abonde, ont émis des torrents d'eaux et de fumées sulfureuses et sulfuriques qui, en réagissant sur le plateau calcaire, l'ont transformé presque entièrement en vastes bancs de sulfate de chaux anhydre qu'on observe partout.

(1) Les recherches de M. Boussingault sur les sources des Cordillières confirment les vues que j'expose ici d'une façon trop éclatante pour qu'on puisse croire un seul instant que je fais allusion à l'éminent explorateur des Cordillières.

A d'autres époques, ces mêmes produits sulfureux mélangés d'acide borique; de nos jours encore, un produit éminemment volcanique, ou transformé en sulfate et en borate de chaux, de vastes plaines où ils se déposaient sous forme de boues; ces plaines ont encore absolument l'aspect de marais desséchés.

A d'autres époques, des vapeurs, pluies et sources chlorhydriques, de provenance volcanique aussi, ont réagi sur les porphyres décomposés et sur les collines calcaires, et ont fourni du chlorure de sodium et du chlorure de calcium. Le chlorure de sodium existe partout, sur les rives des bassins nitrifères, sur le flanc et jusqu'au sommet des collines. Le chlorure de calcium, moins stable, existe pourtant; et les seuls terrains, à l'aspect humide, de ces contrées en sont chargés.

Ici, nous avons les preuves certaines d'époques géologiques caractérisées par des réactions chimiques diverses bien nettes, bien accusées; seulement, il faut tenir compte des affaissements et des soulèvements de terrains, démontrés par la position actuelle des Salines. C'est à ces ondulations qu'on doit la séparation des divers produits salins qui autrement eussent été mélangés.

A d'autres époques encore, l'acide sulfurique a fait une nouvelle apparition et, réagissant à son tour sur les collines porphyriques, a formé des quantités considérables de sulfate de soude qui, mêlées au chlorure de calcium, l'ont transformé presque entièrement en sulfate de chaux et en chlorure de sodium.

Les témoins de toutes ces réactions existent encore de nos jours; ici, une vaste plaine, remplie de sel marin et de gypse, nous montre la réaction précédente faite avec intermédiaire de l'eau. Mais il y a de vastes plaines et de hautes collines dont toutes les parties calcaires ont subi l'influence de vapeurs sulfureuses directement sans l'intermédiaire de l'eau, et là le sulfate de chaux est anhydre et affecte les formes les plus bizarres, crânes de singes, omoplates, farines impalpables, etc., etc.

Si l'eau avait passé par là, elle aurait détruit les uns et aggloméré les autres.

Tout dans les districts salpêtrés indique : temps, lenteur excessive, époques géologiques bien caractérisées. Cependant, il y a aussi des témoins universels et évidents de cataclysmes dans des puddings qu'on retrouve partout, formés d'échantillons anguleux de toutes les roches formant les montagnes avoisinantes, porphyres, granits, jaspes, etc., le tout cimenté avec de l'argile, du nitre, du sulfate de chaux et de la silice, déposée sans doute par des eaux chaudes.

D'autres preuves indiscutables se retrouvent encore dans les passes à travers les montagnes. Ces passes sont couvertes de gros blocs de pierres si rapprochés qu'on peut à peine y passer à cheval. Les montagnes formant ces passes sont couronnées de blocs identiques. Il est évident que le terrain sur lequel ils reposaient a été enlevé et que les blocs sont descendus verticalement d'une hauteur de 7 à 800 pieds.

Abordons maintenant la question des salpêtres.

J'ai montré que la plupart des produits des bassins salpêtrés résultaient de l'action de vapeurs, pluies et sources volcaniques sur les plaines calcaires et les collines porphyriques. Ici, il n'y a pas de doute; car l'argile provenant de la décomposition des montagnes se retrouve partout mêlée à tous les produits. Tout semble indiquer que les salpêtres doivent leur origine à des produits volcaniques aussi. Il y a eu une époque azotique, comme il y a eu une époque sulfurique, chlorhydrique et borique. Ici, il y a eu formation directe de nitrate de soude; tout le prouve. Voici un bassin ne renfermant, pour ainsi dire, que du nitrate de soude en cristaux rhomboïdiques séparés par l'argile provenant de la décomposition de l'albite qui a fourni la soude. Ce nitrate de soude ne renferme pas d'iode, ne renferme pas de potasse et ne renferme que peu ou point de sulfate de chaux.

J'ai vu, de mes yeux vu, des bassins pareils dont les rivages bien accentués montraient encore sur leurs sables les traces évidentes des vagues produites sur leurs bords par les vents soufflant sur l'eau salpêtrée.

En général, le salpêtre existe sous forme de bancs saccharoïdes formés surtout de nitrate de soude et de chlorure de sodium, mêlés d'azotate de potasse, d'iodate de potasse, de chlorures de magnésium, d'aluminium et de calcium, et de sulfates de chaux, de magnésie

et d'alumine. Ces bancs et blocs de salpêtre se trouvent mêlés à des argiles gypseuses, ou reposent sur des bancs formés d'argiles agglomérées, de sulfate de chaux hydraté et en petits cristaux. Tous les alcalis, toutes les argiles, toutes les terres sont en quantités proportionnelles à celles qui constituent les montagnes porphyriques ou granitiques avoisinantes.

La configuration des bassins montre les ruisseaux qui ont amené les eaux chargées de sels. Les dépôts de gypse et de nitre sont, en général, en quantité proportionnelle, et n'existent que rarement séparés. Cependant, dans un pays aussi mouvementé, il n'est pas rare de voir le nitre déplacé et transporté à une certaine distance des dépôts gypseux. Mais tout indique, en général, une double décomposition, et les sulfates de soude, de magnésie et d'alumine se trouvent encore en témoignage de ces faits. Le salpêtre résulte surtout de l'action des sulfates alcalins et alcalino-terreux sur l'azotate de chaux.

Maintenant comment se forme le nitrate chaux? De plusieurs manières. Ainsi, j'ai vu, sous mes yeux, des tranchées faites dans des terrains calcaires dépourvus de nitre se recouvrir, au bout d'un certain temps, de cristaux de nitrate de chaux.

Il y a, dans ce pays, un agent d'oxydation énergique; c'est l'électricité, c'est-à-dire l'ozone.

Les tremblements de terre dont j'ai parlé ne sont autre chose que *des orages souterrains* produits par les déchirages électriques des nuages du versant oriental des Cordillères sur ces montagnes. Ils déchargent là leur eau et leur électricité; l'électricité court le long de la côte occidentale et va rejoindre le Pacifique.

Je n'ai pas pu prouver la présence de l'ozone; on ne pourra le faire que lorsqu'un réactif nouveau différenciera complétement ce corps de l'iode et des vapeurs nitreuses. Mais un agent d'oxydation énergique existe dans ces contrées; tous les corps s'y rencontrent au maximum d'oxydation : l'azote à l'état d'acide azotique, l'iode à l'état d'acide iodique, et parfois même, comme je l'ai découvert, à l'état d'acide periodique.

Le chrome, ainsi que je le montrerai, existe à l'état d'acide chromique; il n'y a guère que le chlore qui reste à l'état de chlorure; mais je suis sûr qu'en cherchant bien on trouverait des chlorates.

Je n'avais pas les appareils nécessaires pour prouver l'identité des tremblements de terre quotidiens et de l'électricité, mais l'ensemble des faits confirme cette assertion; et, peu avant les tremblements de terre, le ciel et le système nerveux présentent les mêmes phénomènes qui précèdent les orages en Europe.

Du nitre se forme donc sans le moindre doute par l'oxydation directe de l'azote de l'air en présence de matières alcalines et terreuses; mais le nitre ainsi formé se trouve disséminé partout où il peut se former, et l'on ne peut pas ainsi expliquer la formation des grands dépôts salpêtrés. Et puis ceci n'explique pas la présence de l'iode que renferment presque tous les dépôts nitrés. La configuration des amas salpêtrés montre que le nitre ne s'est pas formé en abondance à toutes les époques, mais, au contraire, qu'il résulte surtout d'une époque bien caractérisée, l'époque iodo-azotique.

On a dit : « L'iode vient des varechs d'une mer desséchée. » Mais ceci est absurde; l'iode ne vient pas plus de la mer que le sel marin; tous deux sont d'origine volcanique. La mer est le grand réceptacle des matières solubles lavées des terres par les pluies. Elle n'est et n'a jamais été la source de rien. Le nitre et l'iode viennent des volcans, comme le chlore et le soufre.

On a émis une théorie légère comme les plumes d'oiseaux sur lesquelles elle repose. On trouve par-ci, par-là quelques plumes, quelques ossements d'oiseaux et un peu d'un guano non minéralisé. Tout montre que ces dépôts sont postérieurs à la formation du nitre; mais, fussent-ils contemporains du nitre, ils existent en quantité si minime qu'on ne peut les considérer que comme une curiosité, un pur accident. Eh bien! on a osé dire que le nitre résultait de l'oxydation d'un archipel à guano ammoniacal; les varechs imaginaires attachés aux rivages de ces îles expliquent la présence de l'iode dans les nitres. S'il en était ainsi, l'acide phosphorique se retrouverait partout; or, on ne le trouve nulle part, sauf dans le guano lui-même et dans les ossements d'oiseaux. Mais une théorie ingénieuse séduit toujours et l'on s'est servi de celle-ci pour une foule d'explications.

Aussi, les nitres sont colorés très fréquemment en jaune de soufre, et cette matière colorante est soluble dans l'eau. « C'est une matière organique », disait chacun. « Sans doute », affirmaient les autres ; « c'est de l'acide *picrique* résultant de l'oxydation des plumes d'oiseaux. » Cette matière colorante, je l'ai examinée soigneusement et j'ai découvert que c'est du *chromate de potasse*. Les nitres renferment du *chromate de potasse, du chromate de chaux et du chromate de magnésie*. Je crois même que c'est la première fois qu'on a signalé la présence de ces sels dans la nature. L'oxyde de fer provenant du fer chromé, source des chromates dans les nitres, accompagne toujours les nitres jaunes.

D'autres nitres sont colorés par une fort jolie matière colorante violet tendre, soluble dans l'eau. « C'est une matière organique », disait-on. « Sans doute », affirmaient les théoriciens, « c'est de la *murexide* résultant de la suroxydation de l'acide urique des guanos générateurs du nitre. » Mais le guano n'a jamais existé que dans l'imagination. J'ai examiné cette matière colorante violette et j'ai découvert que c'est du *nitrate de manganèse* (l'oxyde de manganèse accompagne fréquemment le sel dans les salines du Pérou). Ainsi, ni l'acide phosphorique, ni aucun des dérivés des matières organiques des guanos n'existe dans les salpêtres.

Ces salpêtres ne renferment que des matières minérales, et toutes ces matières se trouvent dans les montagnes et les collines avoisinant les dépôts nitrifères. J'espère avoir ainsi frappé la théorie des guanos d'un coup dont elle ne se relèvera pas.

Une vaste nappe d'eau chargée de salpêtre, de chlorures et de sulfates existe actuellement sous les dépôts salins, mais on ne peut pas la faire servir à l'explication de la formation des dépôts salins ; cette eau ne vient pas toute chargée de sels des Cordillères, au contraire, on peut la suivre d'étapes en étapes, et elle devient de plus en plus douce à mesure qu'on se rapproche des Cordillères ; au pied de ces montagnes, elle est bonne à boire. C'est en traversant les terrains salpêtrés qu'elle se charge de sels.

La théorie purement chimique seule peut servir à expliquer, d'une façon satisfaisante, les grands dépôts salins. Il est parfaitement exact que, sur tel ou tel point, l'oxydation de l'air ou du guano engendre du nitre ; mais ces faits sont purement accidentels au Pérou.

En résumé :

Il y a eu des époques sulfurique, chlorhydrique, iodo-azotique et borique.

L'observation directe montre que parfois il ne se formait que des sulfates, des chlorures, des azotates, des borates ; parfois aussi que du sulfate de chaux, du chlorure de calcium, de l'azotate de chaux, du borate de chaux ; d'autres fois, il se formait des mélanges de tous ces sels. Parfois, il se formait des mélanges de sulfate de chaux et de sulfate de soude, de chlorure de calcium et de chlorure de sodium, des azotates de chaux et de soude. Parfois aussi, il ne se formait que du sulfate de soude, du chlorure de sodium, de l'azotate de soude.

Tout prouve enfin qu'à certaines époques les produits de cette époque réagissaient sur les produits d'époques antérieures ; ainsi, le sulfate de soude sur le chlorure de calcium, l'azotate de chaux sur le sulfate de soude, et que c'est surtout par double décomposition que se sont formés tous les produits des plateaux nitrifères tels qu'on les voit de nos jours.

Telles sont les conclusions auxquelles on arrive quand on examine sans idées préconçues et sans parti pris les districts salpêtrés du Pérou.

SUR LA LUPULINE.

Par M. le docteur Griessmayer.

L'hypothèse de l'existence d'un alcaloïde dans le houblon a déjà, plus d'une fois, été mise en avant ; le docteur Lermer est celui qui en a établi la probabilité avec le plus de clarté, dans son *Mémoire sur l'élément amer du houblon* (1). Il y fait mention d'un corps formé de cristaux microscopiques blancs et fusiformes qui, lorsqu'il entre en fusion, répand une odeur

(1) *Polytechnisches Journal*, 1863, t. CLXIX, p. 54.

rappelant de loin la corne. « Mais, ajoute-t-il lui-même, la quantité de ce corps est insignifiante, de sorte qu'il ne m'a pas encore été possible d'établir sa nature d'alcaloïde que paraissent indiquer nettement son mode d'obtention et son azote. »

Le dégagement d'odeurs peu caractérisées n'est évidemment qu'une preuve fort douteuse qu'un corps contient de l'azote ; mais la manière dont la substance en question est obtenue rend sa nature alcaloïde vraisemblable, et l'on verra dans le cours de ce travail que rien, en effet, n'est plus facile que de confondre ce corps neutre avec l'alcaloïde dont la réaction est alcaline.

M'étant proposé de résoudre cette question de l'alcaloïde dans un sens ou dans un autre, j'entrepris dans ce but une série d'expériences préliminaires Je n'en décrirai pas ici les nombreuses péripéties ; je dirai seulement que le corps que je cherchais était semblable à quatre autres substances déjà découvertes, avec lesquelles il a beaucoup de propriétés communes ; j'ai donc plus d'une fois fait fausse route avant d'être arrivé à pouvoir distinguer ces matières les unes des autres.

Le réactif si estimé de Nessler se trouve ici complétement en défaut, parce qu'avec tous ces corps il donnait le même précipité ; il en est de même de l'acide phosphowolframique. Quant à l'acide molybdophosphorique, il a l'inconvénient contraire ; il ne réagit sur aucun de ces corps.

Je passe tout de suite à la méthode de ma recherche, que j'ai employée comme la plus pratique.

10 livres de houblon de basse qualité furent bouillies pendant trois heures avec 3 hectolitres d'eau prise à la brasserie de la ville ; la liqueur fut placée sur un filtre, dans un endroit frais, afin de séparer le houblon ; elle fut ensuite reversée de nouveau dans la chaudière et, après une ébullition de sept heures, concentrée au volume de 70 litres.

La moitié de cette décoction fut distillée avec de la potasse caustique, et l'autre moitié avec de la magnésie ; on obtint, de cette manière, 25 litres de liquide distillé.

Les deux produits de distillation avaient une réaction fortement alcaline et une odeur intense, et non douteuse, de méthylamine et un peu ammoniacale. Avec l'acide acétique, ils donnèrent des nuages très-légers ; avec l'acide chlorhydrique, des nuages épais. Avec l'azotate de cobalt, tous deux donnèrent des précipités ; mais le liquide provenant de la distillation avec la potasse était coloré en vert, tandis que l'autre prit une coloration rose. Cela m'avait fait croire que, dans ce dernier, il n'y avait pas d'ammoniaque ; mais je m'étais trompé. L'ammoniaque s'y trouvait, mais en quantité moindre. Pour le reste, les deux liquides se comportèrent d'une manière tellement analogue que je ne les traiterai plus séparément dans la suite de mon exposé.

Tout le liquide provenant de la distillation, distribué dans plusieurs coupes, fut neutralisé en partie par l'acide oxalique, en partie par l'acide sulfurique et en partie par l'acide chlorhydrique, et évaporé à siccité au bain-marie. Comme il ne se présenta ici aucune différence notable, je ne parlerai que de la liqueur neutralisée par l'acide chlorhydrique.

J'ai remarqué que tous les liquides sont devenus acides par l'évaporation, ce qui provient de la dissociation du sel ammoniac et peut-être aussi de la triméthylamine.

De plus, les liquides, qui étaient presque incolores, prirent par l'évaporation une couleur brune et il se sépara une substance qui paraissait amorphe et qui se contracta ensuite en forme de flocons. Placée sous le microscope, elle se montra sous la forme de bactéries sphériques à l'état de repos et colorée faiblement en rouge ; elle contenait aussi ces formations fusiformes qui, couchées sur le côté, ressemblent à des faucilles redressées.

Le résidu sec de l'évaporation fut digéré avec de l'alcool absolu froid. La plus grande partie resta insoluble ; c'était du sel ammoniac, comme le démontrèrent les réactions de la potasse et de l'hydrate de chaux, les nuages, l'odeur ainsi que le sel de platine et le réactif de Nessler.

Le liquide alcoolique fut chauffé jusqu'à l'ébullition, bouilli pendant quelques instants et refroidi. Il se déposa un précipité cristallisé volumineux qui était formé par du chlorhydrate de triméthylamine.

Chauffé avec de la lessive de soude, ce sel exhala l'odeur forte et caractéristique de la sau-

mure; les vapeurs ainsi dégagées, introduites dans une flamme incolore, la colorèrent en jaune intense.

Traité avec de la soude à froid, il ne produisit aucune réaction sur une baguette plongée dans l'acide acétique et maintenue au-dessus du vase; il forma, au contraire, des nuages épais sur une baguette plongée dans l'acide chlorhydrique.

En le mélangeant avec du chlorure de platine, on obtint, au bout de peu de temps, un beau précipité octaédrique orangé. Il ne pouvait pas y avoir de doute sur l'identité de ce sel avec le chlorhydrate de méthylamine; il restait seulement à savoir s'il ne contenait pas aussi de la méthylamine.

J'ai voulu obtenir la séparation de ce corps par l'éther éthylique de l'acide oxalique; mais l'expérience organisée dans cette direction ne réussit pas, car, par la distillation avec de la potasse, il ne se condensa rien dans le tube placé dans un mélange réfrigérant de — 14 degrés. La plus grande partie de la triméthylamine s'étant séparée dans le liquide alcoolique, sous forme de cristaux, le reste de la liqueur fut évaporé au bain-marie jusqu'à ce qu'un craquement bien distinct se fît entendre au sein de la matière; à ce moment, j'abandonnai l'alcool à l'évaporation spontanée; j'épuisai le résidu avec de l'eau et je l'agitai dans un cylindre étroit avec de la potasse et de l'éther. Il se dégagea de nouveau une forte odeur de triméthylamine. Après un repos prolongé, la couche d'éther fut enlevée avec précaution à l'aide d'une pipette et abandonnée à l'évaporation dans une coupe de verre. Il en résulta une liqueur colorée en jaune brun, d'une réaction alcaline, d'une odeur rappelant presque la conicine et d'une saveur fraîche mais non amère.

Une goutte de cette liqueur, portée sous le microscope, fit voir, en outre des fuseaux et des faucilles mentionnés plus haut, des feuillets rougeâtres quadrangulaires aux angles effacés, rhomboïdaux à pointe vive, ou en quart de cercle et semblables à des ailes de papillon.

Ces corps ne purent être séparés par la filtration ; ils se retrouvèrent dans le liquide qui passa au filtre, qui finit même par se convertir en une matière solide. Celle-ci, humectée avec de l'eau, redevint alcaline et manifesta toutes les réactions que je vais décrire, et qui, à l'exception de celle sur le chlorure de platine, ont été exécutées dans un verre de montre.

Avec le chlorure de platine, il n'y a d'abord aucune réaction ; en ajoutant de l'alcool et de l'éther, il se forme, au bout de quelque temps, un précipité amorphe jaune verdâtre; avec de l'acide sulfurique concentré et du bichromate de potasse, il y a coloration violette.

L'acide azotique fumant produit d'abord une coloration jaune, mais qui, au bout d'une demi-minute, passe au vert, puis au vert très-foncé avec des reflets bleus vers les bords ; une demi-minute plus tard, le liquide devient incolore.

L'acide tannique, le nitrate d'argent, la solution de Fehling et le chlorure de mercure donnent des précipités blancs.

Avec le chlorure d'or, précipité blanc jaunâtre, soluble dans l'acide chlorhydrique.

Avec une solution normale d'iode au dixième, précipité brun.

Avec les vapeurs de brome, coloration d'abord blanche, puis jaune.

Avec du brome liquide, précipité jaune soufre, qui devient orangé et brun.

Avec l'acide phosphowolframique, précipité volumineux jaune blanc.

Le réactif de Nessler donne la réaction ammoniacale.

L'eau de chlore est indifférente.

Mes essais avec les acides sulfurique, chlorhydrique et oxalique, pour obtenir des cristallisations ne réussirent point.

L'alcaloïde, caractérisé toujours approximativement, et pour lequel je revendique le nom de *lupuline*, était en quantité trop insuffisante pour qu'il fût possible même d'en doser l'azote; je ne veux donc faire aucune hypothèse à ce sujet.

Comme cet alcaloïde est volatil, il est possible qu'il n'existe qu'à l'état liquide et à l'état gazeux, et que, par suite, les cristaux dont il a été question, en outre des fuseaux et des faucilles, n'en soient aussi que des éléments non essentiels. C'est ce que semblerait confirmer son analogie avec la conicine et la nicotine qui, soit dit en passant, réagissent un peu comme lui sur l'acide azotique fumant. Je n'ai pu éclaircir ce point à cause de la faible quantité de

la substance que j'ai pu obtenir et avec laquelle j'ai dû faire toutes les autres expériences.

Je vais maintenant essayer d'écarter les objections qu'on peut soulever rationnellement contre l'exposé qui précède.

I. — « L'ammoniaque trouvée peut provenir de l'eau d'ébullition ou être un produit de décomposition de l'alcaloïde. »

A cet égard, je dirai qu'une petite partie de cette ammoniaque provient peut-être, en effet, de l'eau; mais la plus grande partie de ce corps n'a pas cette origine, car dans mes nombreuses expériences préliminaires j'ai toujours employé de l'eau distillée, et j'obtenais cependant des quantités d'ammoniaque relativement considérables.

Quant à savoir si l'ammoniaque est un produit de décomposition de l'alcaloïde, cette question est identique avec la suivante :

II. — La triméthylamine n'est-elle pas simplement un produit de décomposition résultant de l'action de la potasse ou de la magnésie? »

Nous savons que la codéine et la narcotine, chauffées avec de la lessive de potasse, donnent de l'ammoniaque et de la triméthylamine; il est connu également que dans l'ergot de seigle, à côté d'autres alcaloïdes, on rencontre aussi de la triméthylamine, puisque cette dernière a été trouvée même seule, sans autres alcaloïdes, dans le *chenopodium vulvaria* et le *cratægus oxyacantha*.

Or, dans mes expériences, j'ai, à plusieurs reprises, traité directement les extraits par la potasse et l'éther, sans chauffer, et j'ai aussi obtenu de la triméthylamine et de l'ammoniaque.

Il est donc très-vraisemblable que ces substances préexistent dans le houblon à côté de la lupuline.

III. — « La réaction alcaline du corps appelé *lupuline* peut avoir pour cause la triméthylamine avec laquelle il est mélangé. »

L'odeur de cette amine est tellement caractéristique que des traces de cette dernière peuvent facilement être reconnues. Comme elle est très-volatile, elle est sans doute entraînée par les vapeurs d'éther. Elle donne un sel de platine bien défini (comme l'ammoniaque), tandis que la lupuline en solution aqueuse n'en donne aucun. La triméthylamine n'a aucune des autres réactions caractéristiques de la lupuline.

Maintenant se présente une autre question ; mais celle-ci attend encore sa solution, bien que j'aie cherché à en aborder l'étude : c'est de savoir si les substances dont on vient de parler existent dans tous les houblons.

Deux houblons de bonne qualité donnèrent, sous ce rapport, un résultat négatif; je n'y ai pas trouvé de triméthylamine. Il est possible que, dans l'avenir, on tirera profit de cette circonstance pour l'essai pratique du houblon.

On peut enfin se demander si les substances qui existent dans le houblon parviennent aussi dans la bière. La réponse est affirmative.

J'ai évaporé 2 litres de vieille bière bavaroise au tiers de ce volume et, après le refroidissement, j'ai mélangé le liquide avec deux fois son volume d'alcool absolu pour précipiter la protéine et la dextrine. J'ai filtré, évaporé la presque totalité d'alcool et soumis à la distillation avec de la potasse.

Le liquide distillé avait d'abord la même odeur que j'avais rencontrée dans toutes mes expériences, et qui ne provenait pas de la triméthylamine seule ; mais bientôt se développa une odeur très-agréable de pain grillé. En dernier lieu, il commençait à se former un liquide jaune dont j'ai pu recueillir une petite quantité à l'état isolé. Cette liqueur, dont la réaction est alcaline, mérite certainement un examen approfondi.

Le liquide alcalin qui forma le premier produit de la distillation fut divisé en deux portions. L'une fut neutralisée avec de l'acide chlorhydrique (ce qui donna lieu à la formation de nuages épais), évaporée, digérée avec de l'alcool froid, etc., comme plus haut.

Elle contenait du sel ammoniac et de la méthylamine en quantité considérable.

La seconde partie du liquide fut abandonnée dans une coupe plate, à l'évaporation spontanée.

Il se forma ainsi un précipité à peine visible, d'une couleur foncée par endroits, qui, sous

le microscope, montra ces feuillets, ailettes et fuseaux que l'on connaît déjà ; humecté d'eau, il était fortement alcalin et donnait, avec l'acide azotique, la même réaction que la lupuline.

L'action du brome se réduisait à le colorer faiblement en jaune.

Au laboratoire de l'École de brasseurs à Augsbourg, mars 1874.

LA FABRICATION INDUSTRIELLE DU CHLORURE DE CHAUX

ET LES DERNIÈRES PUBLICATIONS SUR CE SUJET.

Dans notre numéro de décembre dernier, nous avons publié la traduction d'un Mémoire sur le chlorure de chaux, par M. Gœpner. Quelques mois plus tard (numéro d'avril 1874), nous donnions un autre travail sur le même sujet, par MM. Richters et Junker, dans lequel se trouvent critiqués quelques points du précédent. L'article actuel est une réponse en faveur de M. Gœpner.

L'auteur a signé sa défense officieuse des initiales F. K. Dr Q.

Dans un Mémoire : *Sur la nature du chlorure de chaux*, Gœpner a publié, il y a quelque temps, des observations ayant pour but d'éclaircir certains points obscurs relatifs à ce produit industriel. Parmi ces derniers se trouve ce fait singulier, — source de tant d'erreurs dans la manière d'envisager ce composé, — que le chlorure de chaux, quel que soit l'excès du chlore employé, contient toujours, à côté du chlorure de calcium, de l'hydrate de chaux libre. Gœpner a expliqué ce fait par la présence d'acide chlorhydrique dans le chlore servant à la préparation du chlorure de chaux : l'acide chlorhydrique transforme la surface des particules calcaires en chlorure de calcium, et une partie de la chaux se trouve ainsi emprisonnée et soustraite à l'action du chlore.

Cette explication si simple et si naturelle n'a pas trouvé grâce, nous ne savons pour quelle raison, devant les chimistes de la Silésia, près Saarau. Ils ont entrepris de la réfuter dans ce qu'ils intitulent : *Étude critique*, etc., et que la rédaction Dingler n'a, sans doute, accueilli que pour montrer, par un exemple bien frappant, où la critique en est arrivée de nos jours.

La plus forte objection que les chimistes de la Silésia croient pouvoir faire à l'explication de Gœpner, consiste à dire que « c'est un hasard tout à fait malheureux si les sortes de chlorure de chaux sur lesquelles Gœpner a opéré renfermaient 14 pour 100 et plus de chlorure de calcium. » Ce n'est là, selon eux, qu'un cas exceptionnel très-rare et qui ne se rencontre que dans les produits mal réussis. Or, en outre que 14 pour 100 et au-delà de chlorure de calcium, dans un chlorure de chaux, n'est nullement, comme on sait, une chose extraordinaire, cette dose élevée n'est ni une supposition servant de base à l'explication critiquée ni ne se trouve en contradiction avec elle.

Mais il y a plus, « le hasard malheureux » par lequel Gœpner opéra sur de telles « sortes » de chlorure de chaux n'existe que dans l'imagination des chimistes de la Silésia.

Celui qui voudrait se donner la peine de rechercher l'origine de l'erreur de ces messieurs, la trouverait à la page 208 (1) du Mémoire de Gœpner. A ce seul endroit, et nulle part ailleurs, il est question de 14 pour 100. Mais il s'agit d'abord, non pas de « sortes » de chlorures de chaux (c'est-à-dire de produits de fabrique), mais de six chlorures préparés dans le laboratoire ; et puis, il est constaté que, sur 100 poids de chlore actif, ces chlorures contenaient respectivement :

I	II	VI
14.68	15.68	25.95

poids de *chlore inactif* (à l'état de chlorure de calcium).

Ainsi, il ne s'agit aucunement du chlorure de calcium ni, par suite, de sa quantité dans le

(1) *Polytechnisches Journal*, t. CCXI ; *Moniteur scientifique*, décembre 1873, p. 1076.

chlorure de chaux. Mais pour la critique supérieure, évidemment, la dose du chlore actif et du chlore inactif, c'est la même chose que la dose de chlorure de calcium!

Le manque de jugement et l'examen superficiel du sujet éclatent à chaque pas dans l'article des deux critiques. « Gœpner, disent-ils, se fonde sur ce que, en traitant l'hydrate de chaux par l'acide chlorhydrique gazeux, il n'a pu transformer que 58 pour 100 de *ce dernier* (ils veulent dire de l'hydrate de chaux) en chlorure de calcium (1). »

Ceci n'existe également que dans l'imagination des critiques. Gœpner ne se base, en aucune façon, sur le fait que la quantité d'hydrate de chaux non attaquée par l'acide chlorhydrique s'élevait à 42 pour 100.

Une expérience, décrite dans le Mémoire critiqué, dit, d'une manière claire et nette, une seule chose : à savoir, que l'hydrate de chaux, même à l'état pur, traité par de l'acide chlorhydrique également pur, ne peut jamais en être saturé entièrement, quelque grand que soit l'excès du gaz. C'est que les rapports quantitatifs dépendent des conditions secondaires de l'expérience, telles que l'humidité hygroscopique de l'hydrate, son état de division, etc.

Les critiques objectent ensuite que Gœpner parle d'une « masse pierreuse qu'il a obtenue en traitant l'hydrate de chaux par l'acide chlorhydrique, tandis qu'un bon chlorure de chaux fraîchement préparé est une poudre sèche. » Or, non-seulement Gœpner a déjà lui-même fait cette objection ; mais il en a donné, en même temps, l'explication six lignes plus loin. Après avoir dit que « ce fait (la saturation incomplète de la chaux par l'acide chlorhydrique, dans l'expérience ci-dessus) peut provenir de ce que le chlorure de calcium se ramasse en un pain solide », il triture la chaux avec vingt fois son poids de farine de quartz et montre avec la balance que, même dans ce cas, où la matière a la consistance d'une farine lâche, 42 pour 100 de chlorure de chaux échappent encore à l'action du gaz chlorhydrique.

« On comprend, ajoute Gœpner, qu'une plus grande division ne pourrait que modérer l'action du chlorure de chaux, mais non la supprimer ; c'est que, même à l'état de poussière, la chaux se trouve encore partagée en petites masses et non en molécules, etc. » On le voit, la critique supérieure sait taire les choses quand elles sont peu commodes.

Incapables d'une juste compréhension de la chose, incapables même de distinguer entre la quantité de chlorure de calcium formée et la forme sous laquelle il se dépose sur les particules de la chaux, qu'il isole, ces critiques en viennent à poser la règle de trois que voici : S'il a fallu 87 poids de chlorure de calcium pour protéger 42 poids d'hydrate de chaux, combien en faudrait-il pour la dose moyenne d'hydrate dans le chlorure de chaux, c'est-à-dire de 20 pour 100 de chaux ? Ils arrivent ainsi à ce résultat qu'il faudrait, pour cela, beaucoup plus de 1 pour 100 de chlorure de calcium. Or, c'est cet 1 pour 100 que, pour le besoin de leur cause, et, contrairement à la réalité, ils adoptent comme dose du chlorure de calcium dans le chlorure de chaux. Rien de plus naturel alors que ces messieurs n'aient « nullement pu comprendre » comment il peut rester, dans le chlorure de chaux, 20 pour 100 de chaux caustique ; c'est qu'ils n'ont pas saisi de quoi il s'agissait. Leur logique ressemble à celle de ce meunier incrédule à qui un fabricant de machines avait construit, pour remplacer la vieille roue qui mettait ses meules en mouvement, une turbine plus petite, mais faisant un travail double. « Comment! s'écria le bonhomme, mon ancienne roue, qui avait 9 pieds de diamètre, ne pouvait faire marcher que trois meules et celle-ci, qui n'a que 2 pieds $^1/_2$ de diamètre, doit en faire marcher six? »

Un peu de littérature scientifique aurait pu, par voie d'analogie, expliquer à nos critiques ce qu'ils ne pouvaient « nullement comprendre. » Ils auraient appris, par exemple, que de la chaux éteinte, à l'état de bouillie, placée dans une atmosphère d'acide carbonique pur, de manière à ne pas pouvoir s'y dessécher, n'absorbe pas, en plusieurs jours, plus de 2 $^1/_2$ pour 100 de ce gaz. Pourquoi ? Parce qu'après la première quantité de gaz absorbée, il se forme, à la surface de la chaux, une mince couche de carbonate qui suffit pour protéger, d'une manière durable, les 79 $^1/_2$ pour 100 de chaux restants, exactement comme fait le chlorure de calcium dans le chlorure de chaux.

Pour donner quelque force à leurs objections, les critiques de la Silésia diminuent volon-

(1) *Moniteur scientifique*, avril 1874, p. 356.

tairement toutes les valeurs qu'ils croient importantes pour le débat. Ainsi, le chlorure de chaux des fabriques contiendrait rarement jusqu'à 2 pour 100 de chlorure de calcium.

Fresenius, par exemple, a trouvé, dans le chlorure de chaux qu'il a examiné, et qu'il ne signale pas comme étant à l'état de décomposition, 25.5 pour 100 de chlorure de calcium.

La chaux éteinte, telle qu'on l'emploie dans la fabrication du chlorure de chaux, serait, d'après nos critiques, absolument sèche, ne contiendrait pas plus de 2 pour 100 d'eau hygroscopique et en attirerait environ 1.15 pour 100 dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau ; de même l'hydrate de chaux, avec 8 pour 100 d'eau, libre serait « effectivement humide » et, pour cette raison, hors d'usage.

L'hydrate de chaux avec 8 pour 100 d'eau est *humide !* C'est là une des conclusions peu réussies de nos critiques ; mais ils veulent dire, sans doute, qu'il est mouillé.

Dans une expérience de contre épreuve, exécutée par nous, de la chaux hydratée pure (provenant d'un marbre blanc) absorba, à l'air, 3.64 pour 100 ; placée sur l'eau, sous une cloche et à une température de 16 degrés, elle absorba 6.17 pour 100 d'eau.

La même chaux a eu besoin de 50 pour 100 d'eau pour former une poudre bien humide, et de 80 à 90 pour 100 pour se changer en une bouillie épaisse. D'après les critiques de Gœpner, de la chaux ayant 8 pour 100 d'eau serait une matière diffluente inutilisable, tandis que la moitié de son poids d'eau est encore loin de pouvoir la transformer en une bouillie et ne fait que la changer en une masse boursouflée qui s'attache aux parois du vase.

Sur cette question de savoir si l'hydrate de chaux avec 8 pour 100 est une substance utilisable, les critiques pourront s'instruire dans l'article : Chlorure de chaux, du *Dictionnaire de chimie*, article dont l'auteur est un praticien jouissant d'une grande autorité.

Après avoir ainsi critiqué les opinions de Gœpner relatives à la cause de la présence constante de chaux hydratée dans le chlorure de chaux, les chimistes de la Silésia finissent en nous apportant leurs propres idées sur ce sujet. Selon eux, s'il reste toujours une portion de chaux qui ne se transforme pas en chlorure de chaux, il faut l'attribuer à ce fait que l'hydrate de chaux entièrement exempt d'humidité ne peut être attaqué, à aucun degré, par le chlore ; de sorte qu'il faudrait, pour la fabrication du chlorure de chaux, remplacer l'hydrate de chaux absolument sec par d'autres substances plus hygrométriques.

D'abord, la première partie de cette phrase est inexacte ; car, le fait scientifiquement établi, c'est que, pour que le chlore attaque l'hydrate de chaux, la présence de l'eau est indispensable, mais de quelque source qu'elle vienne, que ce soit de l'humidité de l'hydrate de chaux lui-même, ou de celle du chlore ou de n'importe où. Donc, pour que la dessiccation absolue de l'hydrate de chaux survenant dans le cours de l'opération pût arrêter la formation du chlorure de chaux, il faudrait au moins, abstraction faite de beaucoup d'autres conditions, que le chlore fût également absolument sec. Or, le chlore, fabriqué sur une grande échelle dans l'industrie, n'est nullement dans cet état ; et quant à le dessécher exprès, on n'y songe guère.

Les conclusions de ces messieurs supposent donc des conditions qui sont complétement exclues de la pratique ; de sorte que, pour la fabrication du chlorure de chaux, — et c'est bien cette fabrication qu'il s'agit d'expliquer, — ces conclusions sont inadmissibles. Tout leur échafaudage s'écroule donc ainsi de lui-même, et il n'y aurait plus aucun intérêt à s'y arrêter davantage ; mais il est bon de ne pas laisser passer, sans la caractériser, la manière dont les chimistes de la Silésia s'y prennent dans leurs critiques.

Pour donner à leurs affirmations — qui jusqu'ici ne sont que de simples conjectures — une apparence de preuve expérimentale, ils décrivent une seule expérience qu'ils ont faite ; expérience peu répétée et représentée d'une manière aussi obscure que possible. Or, outre les défauts dans sa conception et dans son exécution, cette expérience aurait, dans le cas le plus favorable, pu démontrer tout au plus ce fait déjà démontré depuis longtemps qu'en l'absence absolue d'humidité, il n'y a point de formation de chlorure de chaux. Mais elle n'aurait jamais pu prouver que, dans une phase quelconque de la fabrication de ce corps, l'absence complète d'humidité a lieu.

D'après le travail de Tschigianjanz, Fricke et Reimer, cités par messieurs les critiques, mais étudié fort superficiellement par eux, il est constant que 0.4 pour 100 d'humidité, pen-

dant la durée de l'opération, suffisent pour que le chlorure de chaux puisse se former; que l'acide chlorhydrique entraîné par le chlore ne peut être séparé complétement, même à l'aide d'un tube rempli de manganèse étayant 3 pieds de longueur, mais qu'il y reste toujours une quantité de ce gaz telle que le poids de l'hydrate de chaux augmente de 1 pour 100; que la chaleur dégagée par suite de la combinaison du chlore, transforme l'hydrate en chlorure de chaux, lors même qu'il n'y a que des traces d'humidité; enfin, que tous ces phénomènes sont subordonnés au dégagement de l'eau par l'hydrate de chaux pendant sa transformation en chlorure de chaux; car dès que cette transformation commence, en présence de très-peu d'humidité, elle continue d'elle-même, grâce à l'eau d'hydratation qui devient libre, et s'étend sur les particules de chaux voisines pour se propager ainsi de couche en couche.

Maintenant, comment l'expérience de messieurs les critiques s'accorde-t-elle avec ces faits? A un hydrate de chaux de 1.25 pour 100 d'humidité, ils ajoutent du chlorure de calcium très-sec en quantité croissante (de 1 à 5 pour 100) et y font arriver du chlore qui traverse préalablement du manganèse humide. L'hydrate de chaux, de l'aveu même de ces chimistes, n'est pas un corps hygrométrique; le chlorure de calcium, au contraire, l'est à un haut degré.

Ainsi donc, d'après leurs propres hypothèses, à quoi pouvaient-ils s'attendre? Uniquement à ce que le seul intermédiaire de la formation de chlorure de chaux, c'est-à-dire ces 1.25 pour 100 d'eau, fût absorbé par le chlorure de calcium, et que toute action du chlore sur la chaux fût rendue impossible?

D'un autre côté, pourquoi le chlorure de calcium devait-il attendre et n'exercer son pouvoir sur l'eau qu'après l'absorption de 24 pour 100 de chlore?

Le résultat aurait dû faire voir à ces messieurs que leur expérience avait été imaginée d'une manière illogique, qu'elle démontre le contraire de ce qu'ils voulaient prouver; il aurait dû leur montrer que le pouvoir hygrométrique du chlorure de calcium n'est pas suffisant, qu'il est contrarié par une autre force; et dans Tschigianjanz, etc., ils auraient pu trouver que cette force c'est la chaleur développée par la combinaison du chlore, fait qu'ils oublient entièrement ou qu'ils ignorent. Les expériences de Tschigianjanz, Fricke et Reimer ne montrent-elles pas que l'élimination de l'eau, qui opère la formation du chlorure de chaux, est une expérience des plus difficiles et exigeant les plus grandes précautions? Leurs observations n'ont-elles pas démontré que, par aucun moyen, il n'est possible de réduire la quantité de chlore absorbé à $^1/_2$ pour 100? Les expériences d'Ebell (1) n'ont-elles pas prouvé que du chlore enfermé sur de l'acide transforme en chlorure de chaux de l'hydrate de chaux séché à 120 degrés, et que ce chlorure de chaux renferme jusqu'à 29 3 et 35.6 de chlore actif?

Après ces résultats, tout investigateur consciencieux ne se serait-il pas cru obligé de répéter, de contrôler une expérience telle que celle de ces messieurs? Mais les critiques de la Silésia sont moins difficiles, et comme ils n'ont pas cru devoir s'embarrasser de la vérification de leur expérience, nous l'avons faite pour eux; nous l'avons répétée exactement d'après leurs données, avec une seule modification consistant à faire traverser au chlore non-seulement du peroxyde de manganèse et du chlorure de calcium, mais encore de l'acide sulfurique.

Par l'addition de 5 pour 100 de chlorure de calcium, ces messieurs disent n'avoir pu observer que des traces d'absorption; nous, au contraire, nous avons obtenu un produit très-riche en composé décolorant, non-seulement avec 5 pour 100 de chlorure de calcium, mais encore avec 10 et 15 pour 100.

S'ils avaient cherché à vérifier leur expérience, les chimistes de la Silésia auraient acquis la preuve la plus palpable de la fausseté du principe suivant lequel cette expérience a été imaginée. Si l'assertion hasardée par eux est exacte, si c'est uniquement par défaut d'humidité qu'une partie de la chaux reste inattaquable par le chlore, le contraire doit également être vrai; c'est-à-dire que si l'on y fait arriver constamment une humidité suffisante, on doit obtenir un chlorure de chaux complétement exempt de chaux libre. Or, c'est évidemment ce que personne ne voudrait soutenir, car ce serait affirmer le contraire de ce que

(1) *Polytechnisches Journal*, t. CXCVI, p. 45.

constatent toutes les expériences. Mais, pour les critiques de la Silésia, il n'y a rien d'impossible; car, du moment qu'ils possèdent l'art de fabriquer un chlorure de chaux avec 80 pour 100 de composé décolorant et 20 pour 100 d'hydrate de chaux, donc affranchi de chlorure de calcium, pourquoi ne pourraient-ils en créer un qui fût exempt d'un excès de chaux? La manière de se comporter du chlore, vis-à vis d'un lait de chaux, ne peut évidemment être prise ici en considération, car elle prouve autant d'un côté que de l'autre, et, par suite, ne prouve rien.

Dans leur travail, dont les intentions sont fort louables d'ailleurs, les chimistes de la Silésia méconnaissent trop la nécessité d'un jugement réfléchi, qui préserve d'idées préconçues. Nous terminerons en leur rappelant le conseil des sages de la Bible : « Allez à Jéricho jusqu'à ce que la barbe vous pousse, et revenez après. » F. K.

LA FABRICATION INDUSTRIELLE DU CHLORURE DE CHAUX
ET LES DERNIÈRES PUBLICATIONS SUR CE SUJET.

Par le docteur E. Richters et G. Junker.

Lorsqu'il y a quelques mois nous publiions notre étude critique sur la question du chlorure de chaux, nous ne pensions pas que, dans si peu de temps, elle serait l'objet d'appréciations aussi diverses que celles qui ont été manifestées à son égard.

Tandis que, dans une réponse à des attaques dirigées contre lui par Schorlemmer, Gœpner lui-même, au Mémoire duquel se rapportait spécialement notre travail, s'exprime en disant que ses résultats sont entièrement conformes à ceux qui sont consignés dans le *beau travail* de Richters et Junker, un anonyme, F. K., qui paraît être le parrain du Mémoire critiqué par nous, déploie un grand zèle pour émettre une opinion contraire et pour s'élever contre notre manière d'expliquer la présence constante de chaux libre dans le chlorure de chaux. Nous avions attribué ce fait à ce que, pendant la préparation du chlorure de chaux, l'hydrate de chaux est privé de toute son humidité par le composé décolorant $CaOCl(CaOCl^2)$ qui est très-hygroscopique; c'est là, selon nous, ce qui rend une partie de la chaux inattaquable par le chlore qui continue à arriver. D'après Gœpner, au contraire, la cause de ce même fait serait le chlorure de calcium qui existe toujours dans le chlorure de chaux; c'est en *enveloppant ses particules* que le chlorure de calcium protégerait la chaux contre le chlore; il exercerait ainsi une action purement *mécanique*.

Il est bon de faire remarquer, à cette occasion, que Gœpner est d'accord avec nous sur la nature de l'élément actif ou décolorant du chlorure de chaux; il admet avec nous que la composition de ce corps peut être représentée empiriquement par la formule $CaOCl^2 . CaOCl$.

Le chlorure de calcium, bien que tous les chlorures de chaux en renferment, n'est pas, selon Gœpner, un élément constituant du chlorure de chaux; il n'y existe que comme produit accessoire dû à des causes secondaires et accidentelles.

Nous avons cru devoir commencer par présenter ces courtes observations pour que le lecteur puisse s'orienter dans cette controverse; quant aux détails, nous le renvoyons aux publications mêmes dont il est question.

Notre adversaire anonyme combat notre théorie avec une logique vraiment renversante. Malheureusement, l'espace dont nous disposons ici ne nous permet pas de passer en revue toutes ses objections; et nous ne nous occuperons que de celles qui ont au moins une apparence de fondement.

Notre logicien débute ainsi : « D'après les chimistes de la Silésia, l'argument essentiel contre la théorie de Gœpner, c'est que les chlorures de chaux sur lesquels il a opéré ne pouvaient que, par un hasard tout à fait malheureux, contenir 14 pour 100 et plus de chlorure de calcium..... Or, 14 pour 100 et plus de chlorure de calcium dans un chlorure de chaux n'est nullement une chose extraordinaire; mais, quoi qu'il en soit, la théorie de Gœpner ne repose nullement sur cette hypothèse, et elle n'est pas non plus en contradiction avec elle. »

Eh bien! il n'a jamais été dans notre pensée de considérer un hasard comme un *argument*

essentiel contre une théorie ; nous n'avons jamais soutenu que celle de Gœpner fût fondée sur cette hypothèse de 14 pour 100 de chlorure de calcium ; et encore moins qu'elle fût en contradiction avec cette hypothèse. Il est impossible de comprendre comment on a pu voir cela dans ce que nous avons dit à ce sujet. Il n'y a non plus rien de semblable dans ce que nous disons relativement au 42 pour 100 d'hydrate de chaux qui étaient restés intacts lorsque Gœpner traita de la chaux caustique par de l'acide chlorhydrique gazeux. Il aurait suffi que, dans le passage où il est question de cette expérience, et que notre critique anonyme a trouvé bon de mutiler, nous nous fussions exprimés à peu près en ces termes : « Gœpner se fonde, en cela, sur une expérience dans laquelle, sur 100 parties d'hydrate de chaux, 58 seulement furent transformées en chlorure de calcium ; quant aux 42 autres parties, elles étaient restées intactes »; l'anonyme n'aurait alors, en aucune façon, pu trouver motif pour faire croire au lecteur que, pour nous, l'important ce sont ces 42 pour 100 de chaux. Ils nous sont tout à fait indifférents, au contraire; mais ce que nous pouvons dire, c'est que si l'on considère la grande quantité de chlorure de calcium qui était nécessaire pour protéger la chaux, le résultat de cette expérience nous paraît peu fait pour pouvoir être cité à l'appui de la théorie de Gœpner.

La spirituelle anecdote de la roue hydraulique et de la turbine, ainsi que l'expérience de Wolters citée par l'anonyme, nous paraissent tout aussi concluantes.

La chose est simplement celle-ci : Il n'est pas rare, même dans la fabrication industrielle, que des chlorures de chaux, épuisés par l'eau, donnent une solution renfermant, sur 1 équivalent $CaOClO . CaO^2Cl^2$, un peu plus de 1 équivalent $CaCl . CaCl^2$; ces chlorures sont donc, à l'état sec, complétement exempts de chlorure de calcium. Ceci est un fait qui sera confirmé par tout fabricant de chlorure de chaux. Gœpner lui-même parle d'un produit dont la dose totale de chlore était de 39.20 pour 100 ; dans l'élément décolorant de ce même chlorure, on a trouvé, par un dosage suivant une méthode particulière, 38.92 de chlore ; mais la méthode bien connue d'Otto a donné 39.24 pour 100 de ce gaz.

En adoptant le premier résultat, on trouve pour le chlorure de calcium 0.438 pour 100 ; si l'on adopte le nombre fourni par la seconde méthode de dosage, la quantité de chlorure de calcium se réduit à zéro.

La préparation du chlorure de chaux en question a eu lieu, il est vrai, dans un laboratoire et non dans une fabrique; mais cela n'importe nullement, pour des raisons faciles à comprendre, lorsqu'il s'agit de savoir quelle relation il y a entre la présence, dans le chlorure de chaux, de chaux libre et de chlorure de calcium.

Ainsi donc, pour revenir à l'expérience ci-dessus, la quantité de chlorure de calcium a été nulle ou si minime qu'il était à peine possible de la mesurer; et c'est en quantité si faible qu'on voudrait que le chlorure de calcium pût, et cela par une action mécanique, empêcher la transformation, en chlorure de chaux, de 20 pour 100 de chaux hydratée !

Et comment le prouve-t-on ? De la manière que voici :

Selon Gœpner, tout chlorure de chaux contient du chlorure de calcium libre (quoique souvent en quantité très-petite, comme le montre la précédente expérience). Lorsqu'on opère sur de la chaux caustique, le chlorure de calcium est formé par l'action de l'acide chlorhydrique, dont, à ce qu'il paraît, il est impossible de débarrasser complétement le chlore. D'un autre côté, lorsque la chaux est traitée par du gaz chlorhydrique, il en reste toujours une partie qui n'est pas transformée en chlorure de calcium ; donc, dans le chlorure de chaux, c'est au chlorure de calcium qu'est due l'existence de la chaux libre (1) !

A ceux qu'une telle démonstration peut satisfaire, toute la théorie de Gœpner paraîtra démontrée. Quant à nous, au risque d'être taxés, par le critique anonyme, d'avoir des idées préconçues et d'être dépourvus de jugement, nous ne croyons pas que cette théorie soit

(1) Cette démonstration est, en effet, défectueuse ; son défaut, cependant, ne sera pas facilement visible pour tout le monde, parce que l'auteur ne le fait pas ressortir d'une manière assez claire. Il veut dire que, dans la préparation du chlorure de chaux, si une portion de la chaux n'est pas transformée en chlorure de calcium par l'acide chlorhydrique, on ne voit pas pourquoi elle resterait à l'état libre et ne serait pas transformée en chlorure de chaux par le chlore. (*Note du traducteur.*)

établie d'une manière assez solide pour ne plus admettre de doute et pour que toute opinion contraire doive être rejetée comme absurde.

Le lecteur peut, et nous l'en prions, lire lui-même le mémoire de Gœpner et se convaincre que nous avons exposé ses idées avec toute l'exactitude possible. S'il prend cette peine, il verra qu'immédiatement après la description des faits que nous avons cités, la théorie ou « l'explication » de Gœpner apparaît de toutes pièces, sans que, dans ce qui précède, il y ait rien qui la justifie. Son exposé est suivi de quelques expériences encore qu'on a faites ; mais elles se bornent à ne pas réfuter la théorie en vue de laquelle elles ont été exécutées, sans avoir la moindre valeur démonstrative. Car peut-on prétendre sérieusement que, par les expériences citées pages 211 et 212 (1), il est démontré que le chlorure de calcium est la cause, et la seule, de la présence de chaux libre dans le chlorure de chaux ? L'augmentation de 1.20 et de 1.66 pour 100 de l'élément décolorant ne peut-elle s'expliquer aussi par l'action de l'humidité que le chlorure de chaux a absorbée pendant qu'on le réduisait en poudre? Les expériences de Gœpner citées pages 222 ne montrent-elles pas elles-mêmes qu'il peut en être ainsi ?

Et, en supposant même que les circonstances dans lesquelles ces expériences ont été exécutées et qui n'ont pas été rapportées, rendent cette hypothèse inadmissible, le résultat peut-il prouver autre chose qu'il n'y a pas de contradiction entre la théorie de Gœpner et les résultats de ces expériences, et peut-on lui accorder la moindre valeur comme argument positif en faveur de cette fameuse théorie ?

Ne doit-on pas s'étonner, au contraire, que l'augmentation n'a été que de 1.20 et de 1.66 pour 100, quand on devait s'attendre à ce que la pulvérisation répétée détruisît la « muraille » d'une manière beaucoup plus efficace?

Maintenant, si l'on veut expliquer le phénomène par des causes mécaniques, est-ce que Gœpner a démontré que l'action enveloppante et protectrice dont il parle est bien due exclusivement et spécialement au chlorure de calcium? Les expériences de Wolters, citées par l'anonyme, n'indiqueraient-elles pas plutôt le contraire ? Et s'il n'est aucunement démontré que d'autres combinaisons ne jouissent pas de la même propriété, n'aurait-il pas été plus rationnel de considérer la « muraille » comme formée, non par le chlorure de calcium dont il n'y a que des traces, mais par le composé décolorant dont la quantité est bien plus considérable? Gœpner a-t-il fourni l'ombre d'une preuve qu'il n'en est pas ainsi?

Aurait-il été, enfin, trop difficile ou superflu de démontrer que la chaux, entourée d'une mince pellicule de chlorure de calcium, n'est plus transformable en chlorure de chaux, dans des conditions, bien entendu, où le chlorure de calcium ne puisse agir en absorbant de l'eau? Une telle chaux aurait pourtant été facile à obtenir et l'expérience aurait montré que toute cette théorie est bâtie en l'air.

Notre critique anonyme voit donc que ce n'est pas principalement le « hasard malheureux » qui nous empêche d'accepter l'explication de Gœpner. Comprendra-t-il en quels termes il nous autorise de qualifier la manière dont il se permet de traiter les opinions contradictoires qui lui déplaisent?

L'anonyme affirme que nous diminuons volontairement toutes les valeurs que nous croyons importantes pour le débat. « C'est ainsi, dit-il, que le chlorure de chaux des fabriques ne contiendrait que rarement jusqu'à 2 pour 100 de chlorure de calcium. Or, Fresenius en a trouvé 25.5 pour 100 dans le chlorure de chaux qu'il examinait ! »

Nous avouons que nous regrettons presque de nous être occupé d'une critique qui connaît si peu la valeur et la nature de ses matériaux pour employer le fait qui vient d'être cité comme un argument contre nous.

L'anonyme n'a seulement pas compris que, selon Gœpner et nous, la dose de chlorure de calcium d'un chlorure de chaux correspond simplement à la différence du chlore total et de celui du composé décolorant!

Il ne sait pas que, dans ce dernier, la quantité de chlore est deux fois plus grande que dans l'hypochlorite de chaux que Fresenius admettait dans le chlorure de chaux, d'après

(1) *Moniteur scientifique*, décembre 1873, p. 1079.

l'ancienne manière de voir; que, par suite, si l'on envisage la nature du chlorure de chaux d'après les idées de Gœpner, les 25.5 pour 100 de chlorure de calcium trouvés par Fresenius doivent être réduits à 4.79 pour 100. Mais l'erreur que commet l'anonyme n'est pas seulement une erreur matérielle, elle montre que notre adversaire n'a même pas encore réfléchi sur les plus simples conséquences des idées défendues par Gœpner.

Pour ce qui est de la dose d'humidité, on peut ici, à Saarau, se convaincre tous les jours que Gœpner se trompe, s'il croit qu'on ne peut obtenir un bon chlorure de chaux qu'avec de la chaux contenant une certaine quantité (8 pour 100) d'eau non combinée. Ce que nous avons dit sur l'humidité et le pouvoir hygroscopique de l'hydrate de chaux, est basé sur des observations que, depuis des années, nous avons l'occasion de faire tous les jours ici et ailleurs. Quant à la qualité d'un chlorure préparé avec de la chaux à 8 pour 100 d'eau libre, nous n'avons pas besoin de recourir, pour savoir ce qu'il en est, au *Dictionnaire de chimie;* nos expériences journalières peuvent nous en dire au moins autant à cet égard.

Après avoir exactement exposé notre manière de voir, notre adversaire continue ainsi : « Pour que le chlore attaque l'hydrate de chaux, la présence d'eau libre est absolument nécessaire, quelle que soit la source qui la fournit. Donc, pour que la dessiccation complète de l'hydrate, intervenant dans le cours de l'opération, pût arrêter la formation du chlorure de chaux, il faudrait que le chlore fût absolument sec, etc.

Ainsi, notre logicien ne peut pas comprendre que si un gaz humide arrive sur deux corps, dont l'un est très hygroscopique et l'autre ne l'est que fort peu, l'humidité de ce gaz soit absorbée par le corps très-hygroscopique avant qu'il ait eu le temps d'agir sur l'autre corps.

Nous demanderons alors à l'anonyme comment il expliquera le fait suivant :

1 gramme d'hydrate de chaux à 1.25 ou 2.00 pour 100 d'eau libre fut mélangé intimement avec 2 grammes de chlorure de calcium desséché à 180 degrés et introduit dans une cornue de $^1/_2$ litre. Sur ce mélange, on dirigea lentement 1 litre de chlore, tiré du conduit générateur de ce gaz, au point où il débouche dans la chambre de chlorure de chaux. Le gaz n'était donc pas « purifié avec un soin particulier »; et, comme la température ambiante était de 10 degrés, il était *saturé* d'humidité.

Pendant quelques-unes des expériences, la cornue était refroidie au moyen de la glace; pendant d'autres, elle ne l'était pas et, pendant d'autres encore, elle était placée dans un vase rempli d'eau à 28 degrés.

Après le traitement par le chlore, les mélanges ne donnèrent qu'une réaction très-faible, ou à peine sensible, sur le papier d'iodure de potassium; dans tous les cas, cette réaction disparaissait par l'addition de 0.7 centimètres cubes, au plus, d'arsenite de soude au dixième.

Malgré l'action de chlore *humide* sur de l'hydrate de chaux également humide, il n'y a donc pas eu de formation sensible de chlorure de chaux.

Notre critique, qui pénètre si profondément dans la nature des phénomènes, trouvera peut-être moyen de mettre d'accord ce fait avec ses objections et sa manière de voir. Il a bien su trouver un rapport entre notre théorie et les expériences d'Ebell, qui lui ont appris qu'avec de l'hydrate de chaux desséché à 120 degrés, ce chimiste a obtenu du chlorure de chaux avec 29.3 et 35.6 pour 100 de chlore actif, bien qu'on ne trouve rien de tout cela à l'endroit qu'il cite.

Le logicien anonyme répète, enfin, nos expériences et trouve qu'en traitant de la chaux par le chlore, on obtient encore des produits très-riches en composé décolorant, lorsqu'on ajoute non pas 10, mais 15 pour 100 de chlorure de calcium. Il est à regretter seulement qu'il ne dise rien sur l'*humidité* de la chaux qu'il a employée. Si elle contenait 8 pour 100, conformément à la prescription, ce résultat ne nous surprend nullement. Avec un hydrate à 1.25 pour 100 d'eau libre, nous avons vu la formation du chlorure de chaux s'arrêter par une addition de 5 pour 100 seulement de chlorure de calcium.

Notre critique croit encore nous pouvoir faire cette dernière objection : « Si notre manière de voir est exacte, dit-il, s'il est vrai qu'une partie de l'hydrate de chaux n'est pas attaquée par le chlore uniquement par défaut d'humidité, le contraire doit être vrai aussi, et, lors-

qu'on procurera à l'hydrate de chaux une humidité suffisante, il doit fournir un chlorure de chaux absolument exempt de chaux caustique.

A cela, nous dirons d'abord que, vers la fin de l'opération, l'humidité de l'hydrate de chaux peut rester insuffisante malgré l'arrivée de chlore humide. C'est ce que prouvent les expériences que nous citions tout à l'heure.

Lorsque l'humidité qu'on lui fournit est *suffisante*, toute la chaux disparaît, en effet; seulement, on n'obtient pas de chlorure de chaux, mais une *solution* d'hypochlorite ou de chlorate de chaux et de chlorure de calcium. Si l'humidité est *insuffisante*, on obtient un chlorure de chaux, une masse pâteuse et se ramassant sur elle-même, qui, sans doute, soustrait de l'hydrate de chaux à l'attaque du chlore, par une action purement mécanique.

Nous avons toujours été d'avis que les questions incertaines ne peuvent être éclaircies que par une discussion calme et non par des attaques haineuses et blessantes contre les personnes. A l'article de notre adversaire, qui est rempli d'agressions de cette nature, nous nous sommes efforcés, dans ce qui précède, de répondre avec tout le sérieux qui pouvait être nécessaire pour repousser les attaques dirigées contre nous. La continuation d'une polémique sur le même ton que la précédente sera simplement ignorée par nous, car nous ne pouvons accepter de combattre avec ces armes que notre adversaire anonyme n'a pas dédaigné d'employer.

LE THALLIUM, SA PROVENANCE ET SA FABRICATION.

Par M. W. Crookes.

(Extrait du *Chemical News*, vol. XXIX, nos 742, 743.)

PROVENANCE DU THALLIUM.

« Le thallium est assez répandu dans les minerais de fer, et surtout dans les pépites de cuivre. En examinant une grande quantité de ces dernières, on a pu trouver du thallium dans $^1/_8$ des échantillons. Le thallium ne se trouve pas confiné dans telle ou telle localité; parmi celles où on le trouve le plus fréquemment, on peut citer Theux, en Belgique, près de Spa, Namur, Philippeville, Alais, le sud de l'Espagne, le Cornouailles, Cumberland, etc., ainsi que différentes parties du nord et du sud de l'Amérique. On le trouve dans les pyrites de cuivre de l'Espagne, ainsi que dans le soufre qui en provient; dans la blende et la calamine de Theux; dans le zinc et le cadmium de la Nouvelle-Montagne, et dans le soufre de Lipari. On le rencontre souvent dans le bismuth, l'antimoine et le mercure du commerce, et même dans les préparations médicinales soi-disant pures qui en proviennent.

On trouve le thallium en assez grande quantité dans le lépidolithe de Moravie et le mica du Zinnwald, ainsi que dans les eaux-mères des salines de Nauheim et celles des résidus de fabrique de zinc, à Goslar, dans le Harz.

Nordenskjold a trouvé dans une mine de Norwége un séléniure natif de cuivre, d'argent et de thallium, renfermant à peu près 18 pour 100 de thallium. Ce minéral a été nommé *crookésite* par celui qui l'a découvert.

C'est par l'analyse spectrale qu'on reconnaît la présence du thallium dans ces divers produits. Il suffit de pulvériser le minéral donné et d'en introduire une petite quantité dans une flamme incolore, au moyen d'un fil de platine. Aussitôt, si l'on examine cette flamme avec un spectroscope et s'il y a réellement du thallium, on voit apparaître la raie verte caractéristique. On peut ainsi en retrouver jusque dans certains échantillons d'acides sulfurique ou chlorhydrique, où il provient des pyrites employées à leur fabrication.

PRÉPARATION DU THALLIUM.

1° Le procédé le plus économique consiste à le retirer de certains résidus de la fabrication de l'acide sulfurique. En brûlant les pyrites qui renferment du thallium, ce dernier s'oxyde

avec le soufre et est entraîné avec lui dans la fabrication, lorsque le passage qui conduit des fours aux chambres de plomb n'est que de quelques pieds ; car, dans ce cas, le thallium se convertit en sulfate. Si, au contraire, la longueur de ce passage dépasse 10 à 15 pieds, presque tout le thallium se dépose et constitue une portion des résidus qu'on y retrouve. Le mercure, le plomb, l'arsenic et l'antimoine se déposent également ; la quantité de thallium contenue dans ces dépôts peut varier de 1/4 pour 100 à 8 pour 100. On commence par faire légèrement roussir ces poussières, pour chasser les acides ; puis on les fait digérer avec leur poids d'eau bouillante, en les mélangeant bien avec elle. Au bout de vingt-quatre heures, on soutire le liquide, et l'on recommence encore une fois cette opération. Les liqueurs, ajoutées les unes aux autres, sont précipitées par un grand excès d'acide chlorhydrique, et on laisse déposer le précipité consistant en chlorure de thallium fort impur. On lave ce dernier et on le sèche en le comprimant fortement. On obtient ainsi environ $^{17}/_{750}$ du poids des poussières primitives. On chasse ensuite l'acide chlorhydrique en chauffant le chlorure avec de l'acide sulfurique, et ce traitement doit être continué jusqu'à ce qu'une grande partie de l'acide sulfurique lui-même ait disparu. On obtient ainsi du bisulfate de thallium que l'on dissout dans 20 fois son poids d'eau. On neutralise avec de la chaux et on filtre. Si l'on traite de nouveau cette dissolution par de l'acide chlorhydrique, on obtient un précipité de chlorure de thallium presque pur. On filtre, on sèche ce précipité, on chasse de nouveau l'acide chlorhydrique en introduisant le chlorure par petites portions dans son poids d'acide sulfurique chaud, et en remuant sans cesse. On chauffe comme la première fois, jusqu'à ce qu'une grande partie de l'acide sulfurique ait lui-même disparu. On redissout le bisulfate obtenu dans l'eau, on neutralise partiellement avec du carbonate de soude, et l'on fait passer un abondant courant d'hydrogène sulfuré. L'étain, l'antimoine, le mercure, l'argent, le bismuth et l'arsenic se précipitent alors ; on filtre et l'on chasse l'excès d'hydrogène sulfuré par la chaleur ; on neutralise et l'on rend même alcalin le liquide avec de l'ammoniaque qui précipite le fer et l'alumine ; on filtre de nouveau et on évapore jusqu'à cristallisation. Le sulfate de thallium cristallise, par le refroidissement, en prismes, tandis que le sulfate d'ammoniaque reste en solution.

Pour éviter l'évaporation deux fois répétée de grandes quantités d'acide sulfurique, on peut opérer comme suit, quoique ce dernier procédé soit moins économique. On fait bouillir le chlorure de thallium avec du sulfhydrate d'ammoniaque, la décomposition est alors complète ; on lave jusqu'à ce qu'on ne trouve plus de chlore dans les eaux de lavage. Le sulfure de thallium est redissous dans l'acide sulfurique étendu et traité par l'ammoniaque, comme ci-dessus.

Pour préparer le thallium métallique, le procédé varie suivant que l'on veut opérer en petit ou en grand. Pour traiter de petites quantités, le procédé le plus commode est la décomposition par l'électricité. On dissout le sulfate de thallium dans 20 fois son poids d'eau, et on acidule légèrement la liqueur. On dispose dans le liquide des électrodes de platine recevant le courant de deux ou trois éléments de pile ; quand l'énergie du courant est en rapport convenable avec la concentration de la liqueur, le thallium se dépose en magnifiques cristaux souvent longs de plus d'un pouce. Tant que le thallium se dépose, aucune trace d'hydrogène ne se dégage à l'électrode négative. L'apparition des premières bulles de ce gaz annonce la fin de l'opération. Les cristaux sont enlevés, puis pressés après avoir été bien lavés.

Quand on veut opérer en grand, il est convenable de se servir de zinc métallique. Voici comment on procède : On dispose verticalement dans une capsule de porcelaine des lames de zinc pur et ne laissant aucun résidu quand on les traite par l'acide sulfurique. On introduit dans la capsule le sulfate de thallium sec, que l'on recouvre d'eau acidulée ; on chauffe, et, au bout de peu d'heures, la réduction est complète. Le thallium se présente alors sous la forme d'une poudre spongieuse qu'on lave avec soin et que l'on peut conserver sous l'eau, en attendant le moment de la fondre.

La manière la plus convenable de faire cette dernière opération consiste à opérer sous une couche de cyanure de potassium, quand on n'a que de petites quantités de produits, et dans l'atmosphère réductrice du gaz d'éclairage, si l'on opère sur de plus grandes masses ; dans ce

dernier cas, on se sert d'un creuset en fer dont l'usage peut être très-prolongé sans que le thallium paraisse l'attaquer.

2° On peut retirer le thallium directement des pépites de fer ; les plus riches sont celles de Theux, qui en renferment $^1/_{4000}$. On casse ces pépites en morceaux de la grosseur d'une noisette, et on les distille dans des cornues ayant la forme de grands tubes en fer à section hexagonale, fermés à un bout et munis à l'autre d'un cône servant de récipient. On chauffe au rouge vif pendant quatre heures, au bout desquelles le récipient renferme un soufre coloré en gris ou vert foncé. C'est dans ce soufre que se trouve tout le thallium. Pour l'extraire, on peut le dissoudre dans le sulfure de carbone, qui laisse le sulfure de thallium non dissous, ou bien dissoudre le soufre dans la soude caustique bouillante. Ce dernier procédé, quoique occasionnant plus de perte que le premier, doit cependant lui être préféré, à cause du désagrément de manier de grandes quantités de sulfure de carbone. On dissout le soufre renfermant du thallium dans une dissolution concentrée de soude caustique ; on décante le liquide après une ébullition prolongée. Le précipité noir qui reste est lavé sur un filtre de toile ; il renferme la plus grande partie du thallium ; une portion cependant de ce dernier reste dans la liqueur alcaline et se trouve ainsi perdue. Le précipité est ensuite dissous dans l'acide sulfurique étendu, puis précipité par l'acide chlorhydrique additionné d'un agent réducteur, comme, par exemple, le sulfite de soude. Le protochlorure ainsi obtenu est lavé à froid.

3° On peut traiter le soufre ou les pépites par la voie humide ; pour cela, on fait bouillir le minerai avec de l'eau régale jusqu'à ce qu'il ne reste plus que du soufre pur comme résidu. On filtre, on ajoute de l'acide sulfurique au liquide ; on filtre et on évapore le tout jusqu'à ce que des vapeurs abondantes d'acide sulfurique se dégagent. On dissout le résidu de cette opération dans l'eau chaude, on y ajoute du carbonate de soude jusqu'à réaction alcaline, puis du cyanure de potassium (ne renfermant pas de sulfure) ; on chauffe légèrement et on filtre. Le thallium reste, dans la solution, séparé du bismuth ; un courant d'hydrogène sulfuré débarrasse ensuite la liqueur de tout le thallium ; le cuivre, l'antimoine, l'étain et l'arsenic restent dissous. On dissout ensuite dans l'acide sulfurique le sulfure de thallium ainsi obtenu et on traite, pour le reste des opérations, comme nous l'avons déjà indiqué.

4° Les eaux-mères des salines de Nauheim fournissent du thallium par le procédé suivant, dû au docteur Bottger. On ajoute à la solution concentrée une quantité de bichlorure de platine insuffisante pour tout précipiter, et l'on fait bouillir le précipité obtenu avec 5 ou 6 fois son poids d'eau. Le résidu insoluble renferme des sels de platine, de rubidium, de césium et de thallium. En les faisant bouillir avec une solution de potasse additionnée d'un peu d'hyposulfite de soude, on obtient une dissolution limpide. On y ajoute du cyanure de potassium et de l'hydrogène sulfuré qui précipite tout le thallium à l'état de sulfure. Ce sulfure est ensuite traité comme ci-dessus.

5° L'acide chlorhydrique du commerce renferme souvent une certaine quantité de thallium, on le sépare en neutralisant l'acide et ajoutant ensuite du sulfhydrate d'ammoniaque. On obtient un précipité qui renferme tout le thallium.

6° Les eaux-mères des usines de Goslar (fabrication du sulfate de zinc) renferment $^1/_{1000}$ de thallium. On le précipite par le zinc, et avec lui le cuivre et le cadmium. L'acide sulfurique froid et étendu dissout le cadmium et le thallium en laissant le cuivre. On précipite ensuite le thallium à l'état de protochlorure par l'acide chlorhydrique. Si l'on veut un métal très-pur pouvant servir à des recherches scientifiques, on fond le thallium dans un creuset de fer, en laissant un libre accès à l'air, puis on les jette dans l'eau. On laisse ensuite ce métal exposé à une température chaude, pour faciliter l'oxydation, et l'on enlève cet oxyde en faisant bouillir avec de l'eau. On fait passer un rapide courant d'acide carbonique dans la liqueur, et il se dépose du carbonate de thallium ; ce dernier sel, purifié par cristallisation, est projeté par petites portions dans du cyanure de potassium en fusion. On fait bouillir ensuite avec de l'eau et l'on fond dans un moule en chaux. »

Ce premier article est suivi d'une longue étude du thallium dont nous ferons en sorte de donner une analyse quand la place nous le permettra. Dr Q.

FABRICATION DU BEURRE ARTIFICIEL AUX ÉTATS-UNIS.

La préparation du beurre avec des substances autres que la crème, et par d'autres moyens que la baratte employée de date immémoriale, est un sujet digne de la plus grande attention. Cette fabrication, qui se fait aujourd'hui aux États-Unis sur une grande échelle, a donné lieu à plusieurs procédés qu'il est intéressant de connaître; ils s'appliquent : 1° à la fabrication du beurre avec des graisses et à l'appropriation de ce produit aux usages culinaires; 2° à l'extraction du beurre du petit lait; 3° aux divers modes de purifier le beurre et de l'améliorer, et 4° aux compositions employées pour le colorer.

Beurre préparé avec des graisses. — En suivant l'ordre chronologique, la plus ancienne patente qui ait été prise à ce sujet est celle de H. W. Bradley de Binghamton, N. Y.; elle date du 3 janvier 1871. L'invention consiste à faire un mélange d'huile fixe ou végétale raffinée, de saindoux et de suif, que l'on fait barbotter dans l'eau, en chauffant le tout au moyen d'un courant de vapeur. Après un temps convenable, on retire la partie huileuse et on la fait refroidir; on obtient ainsi une graisse purifiée qui peut servir peut-être dans quelques préparations culinaires, mais qui n'est certainement pas propre à être consommée en nature. Le même inventeur, dans un brevet du 3 octobre 1871, décrit un moyen d'enlever le mauvais goût et l'odeur désagréable de l'huile de graine de coton; il suffirait pour cela d'ajouter à cette huile 30 grammes de chlorate de potasse et de nitre par gallon (4^{l}.54). Après avoir chauffé et agité le mélange, on retire l'huile et on la soumet à un courant d'oxygène pur; celui-ci aurait pour effet de désinfecter l'huile, de l'oxyder et de la rendre, suivant l'auteur, agréable, comestible, et propre aux usages culinaires.

Le brevet du docteur de La Perouse, de Paris, pris le 21 novembre 1871 est bien supérieur à ceux que nous venons de signaler, et présente de nombreux avantages pour la préparation des matières grasses. L'auteur s'est proposé de rendre les graisses, pour si rances qu'elles soient, neutres et pures, — de produire un beurre inaltérable et à bas prix pour la cuisine, — de donner à son produit perfectionné les qualités digestives, — de conserver la viande en l'enveloppant d'une graisse inoxydable, — de fabriquer des chandelles de suif supérieures et, enfin, de mêler à la graisse liquide des farines de légumineuses (pois, fèves, etc.) ou de la viande hachée, pour former un article alimentaire, qui parait n'être autre chose que le *pemmican*, composé alimentaire fort usité dans les pays de l'Amérique du Nord. L'opération consiste à mettre à la fois une tonne (1000 kilogrammes) de viande crue (bœuf, mouton ou porc) dans de l'eau distillée où l'on a fait dissoudre une certaine quantité de sesquicarbonate ou bicarbonate de potasse ou de soude. On y ajoute ensuite du chlorure de sodium ou de potassium et l'on fait bouillir, d'abord activement et puis doucement, pendant plusieurs heures, jusqu'à ce que la graisse se soit séparée des tissus cellulaires qui la renfermaient. Après un repos de deux ou trois heures la graisse fondue passe dans des refroidisseurs, où elle se solidifie, et devient propre a être embarillée pour être livrée au commerce.

M. Alfred Paraf a fait breveter le 8 avril 1873 un procédé pour fabriquer le beurre d'oléomargarine, qui n'est qu'une modification de celui qui avait été déjà inventé par M. Mège-Mouriès. Comme cette préparation a déjà été décrite dans ce journal (1), nous nous contenterons d'en signaler les points les plus saillants. La graisse fraîche, hachée menue, est mélée, poids pour poids, avec de l'eau chauffée à 50°centigrades, et maintenue à cette température pendant plusieurs heures. On laisse ensuite refroidir le tout et, après avoir retiré de l'eau le mélange coagulé d'oléomargarine, de stéarine et de membranes, on le travaille avec du sel commun entre deux cylindres; puis on l'enferme dans des sacs et on le soumet à la pression sous une presse hydraulique. L'opération se fait dans des chambres à la température de 15°.55, point de fusion de l'oléomargarine, de sorte que celle-ci devenue fluide se sépare

(1) Voir *Moniteur scientifique*, livr. 315, p. 133, pour le brevet Mège, et livr. 369, p. 741, pour le rapport de M. Troost et celui de M. T. Boudet au conseil de salubrité.

mécaniquement de la masse. Cette substance huileuse est enfin travaillée de nouveau avec le sel et barattée avec une addition de lait aigre de la manière ordinaire; on forme ainsi un beurre artificiel dont la composition, sinon le goût, ne diffère pas sensiblement du beurre ordinaire.

Le 28 décembre 1873, M. Joseph R. Brown a pris un brevet dans lequel il décrit un procédé pour purifier le suif, et le rendre dur et solide dans toutes les saisons de l'année. Il suffit de placer ce suif dans le quart de son poids d'eau et d'y ajouter 2 pour 100 d'acide sulfurique concentré. Le mélange est porté à la température de 94° centigrades, et, après une heure ou deux, on décante le suif fondu dans une autre cuve qui contient une solution d'alun. On chauffe de nouveau à 94° centigrades, en faisant passer de l'air avec force dans la masse pendant une demi-heure; puis on fait refroidir et l'on retire l'eau. Le suif est enfin soumis à une chaleur de 110° centigrades; on injecte une plus grande quantité d'air, et après un repos suffisant, le produit se trouve dans une condition convenable pour être emballé. On effectue le blanchiment du suif en mêlant de la vapeur de chlorure de sodium à l'air qui est lancé dans la masse.

Le 13 décembre 1873, M. Hippolyte Mège, de Paris, a pris un brevet pour un procédé différent de tous ceux connus jusqu'alors et qui consiste à produire artificiellement les fonctions naturelles qui s'opèrent dans le système lactaire de la vache, et par lesquelles la graisse de l'animal est absorbée pour être transformée en beurre. La première chose à faire est de neutraliser les ferments, et dans ce but on plonge la graisse, anssitôt que l'animal est tué, dans une solution de sel marin et de sulfite de soude. Elle est ensuite écrasée sous des meules et soumise à une digestion artificielle que l'on produit, à une température de 40° centigrades, au moyen d'une composition faite avec une moitié d'estomac de porc et du biphosphate de chaux. Lorsque la graisse est devenue parfaitement liquide, et qu'elle n'offre plus de grumeaux, on l'additionne d'une plus forte dose de sel marin et on la verse dans de l'eau à 28°.33 qui est contenue dans des tubes en bois. C'est dans ces récipients que la majeure partie de la stéarine se dépose sous forme de petites masses mamelonnées dans le sein du liquide; il suffit alors de placer celui-ci dans une machine centrifuge ou hydro-extracteur pour séparer complétement l'oléomargarine de la stéarine. Suivant l'inventeur, l'oléomargarine forme déjà un beurre excellent pour la cuisine, mais il améliore ce produit de la manière suivante : il fait macérer ensemble de la crème, du bicarbonate de soude et des tétines de vache hachées, et après avoir passé ce mélange à travers un tamis fin, il l'ajoute, avec de la matière colorante, à la margarine. Celle-ci devient alors épaisse, et prend la saveur de la crème; on la laisse refroidir, on la fait passer sous de grands cylindres pour la convertir en une masse homogène. et le produit est alors parfait. Si le beurre doit être conservé longtemps, on remplace la crème par de l'eau pour faire macérer les tétines. La stéarine résultant de l'opération peut être ou saponifiée ou employée pour la fabrication des chandelles.

Extraction du beurre du petit lait. — Trois procédés ont été employés pour cette opération ; le premier est de Homer. C. Markham de West-Turin, New-York, et date du 11 décembre 1871. Le fromage une fois achevé, on verse le petit lait dans une chaudière, et on y ajoute du sel de lait et une espèce d'acide fait de vieux petit lait aigri. On pousse le mélange jusqu'à une température voisine de celle de l'ébullition; alors la crème monte, on la recueille et, après refroidissement, on la baratte de la manière ordinaire. On a constaté que le sérum (petit lait) fourni par 450 livres de lait, donnait, lorsqu'il était traité convenablement comme on vient de le dire, trois livres de bon beurre.

M. James Suggett, de Cortlandville, N. Y., décrit dans une patente datée du 18 décembre 1866, un second procédé, qui est le suivant. La première opération consiste à mettre le petit lait dans un refroidisseur entouré d'eau froide, et à l'y laisser pendant vingt-deux heures, après l'avoir préalablement additionné d'une solution composée de salpêtre, de borax et d'une sorte de bi-carbonate de potasse (sel aéré, *saleratus*) qui contient plus d'acide carbonique que de potasse. Après ce temps, la crème qui est montée à la surface du liquide peut être enlevée et convertie en beurre.

Le troisième procédé, celui de M. Ira Page, d'Adams, N. Y., breveté le 23 juin 1868, consiste à laisser reposer le petit lait vingt-quatre heures et à ajouter du sel à la crème qui a été

recueillie sur le liquide. Le beurre obtenu par le barattage est travaillé avec du sel et du sucre.

On connaît enfin un autre moyen pour faire du beurre qui, bien que s'éloignant des principes sur lesquels reposent les procédés que nous venons de décrire, peut cependant présenter quelque intérêt et valoir la peine d'être expérimenté. Cette invention, due à M. Adolp. Mot. de Washington, a été brevetée le 19 juillet 1870. L'auteur a imaginé un appareil composé de deux tubes dont le plus petit enfermé dans le plus grand peut être soumis, par une disposition convenable, à un mouvement de rotation. Le petit tube que nous appellerons A a ses cotés percés de trous; on le garnit intérieurement d'une certaine quantité de pierre ponce, d'argile cuite, ou de toute autre substance poreuse; on y place aussi de petits sacs remplis de crème et fermés, puis on ajoute encore de la pierre ponce. Celle-ci a pour effet d'absorber, au bout de quelques heures, le lait de beurre de la crème et de ne laisser que du beurre pur dans les sacs. Si l'on vient à faire tourner le tube A dans le tube enveloppant C, le liquide contenu dans le récipient intérieur est projeté par les trous dont il est muni dans le tube extérieur C. Il suffit alors de verser de l'eau dans le tube intérieur pour opérer le lavage du produit, et il est facile de se débarrasser de cette eau comme on l'a fait pour le premier liquide. En somme, cet appareil n'est qu'une modification originale de la baratte.

Raffinage et épuration du beurre. — Suivant la patente de M. D. H. Mac Gregory, prise le 10 septembre 1867, si l'on ajoute à un demi-litre de lait, fraîchement tiré, deux jaunes d'œuf et une livre de mauvais beurre, il suffira de baratter le mélange, de le saler et de le travailler de la manière ordinaire pour obtenir une livre d'excellent beurre frais. Le brevet de M. Joseph Sigler (5 novembre 1867) ressemble un peu au précédent : l'inventeur propose de baratter ensemble un gallon (4^{l}.54) de lait frais, 30 grammes de sucre en pain, 1^{gr}.30 de nitrate de potasse, 30 grammes de présure liquide, 6 décigrammes d'anotto (bixine ou roucou) et 8 livres de beurre; il ne donne pas le poids du produit qui résulte de l'opération. Suivant un autre auteur, le beurre rancirait moins vite si, après le barattage, on le faisait chauffer de manière à le rendre demi-fluide, et si on le lavait en cet état d'abord avec de l'eau chaude et puis avec de l'eau froide, pour le débarrasser du beurre de lait et de toutes les autres impuretés. M. Calvin Peck, de Marschal, a donné le moyen (patente du 20 novembre 1869) de régénérer et de purifier le beurre déjà rance; pour cela, il propose d'ajouter 60 grammes d'alun en poudre à 5 livres de beurre préalablement fondu, de faire passer celui-ci, encore à l'état fluide, à travers un tamis fin, et de le recevoir dans de l'eau pure et froide. Il suffira, pour obtenir un excellent produit, de recueillir le beurre et de le travailler avec du sel de lait, du salpêtre et du sucre. M. George Kirchhœffer, de Chicago, arrive au même résultat à l'aide d'un appareil de son invention. Il met une certaine quantité de beurre fondu dans un réservoir qu'il maintient à une température entre 40 et 50 degrés centigrades. Celui-ci est relié par un tuyau à un refroidisseur rempli de lait, qui est maintenu par une circulation d'eau froide à une température de 15 à 20 degrés centigrades. Si l'on opère une forte pression sur la surface du beurre fondu qui se trouve dans le réservoir, il suffit d'ouvrir une soupape pour forcer le beurre à descendre dans le tube et à se projeter en pluie dans le lait froid du refroidisseur. Les particules de beurre solidifiées sont recueillies, ramassées sur un filtre incliné qui permet au lait de s'échapper et de retomber dans le refroidisseur, et il suffira de travailler de la manière ordinaire le produit égoutté pour avoir un beurre parfaitement régénéré. Nous signalerons enfin un procédé très-simple qui consiste à enlever ses cercles au baril qui contient le beurre avarié, et à l'ensevelir ainsi dans un tonneau ou autre récipient rempli de charbon de bois.

Composition pour colorer le beurre. — Le procédé de M. Dake, de l'État de New-York, consiste à ajouter de l'anotto à l'huile pure obtenue par la fusion du beurre. On mélange mécaniquement l'anotto (roucou) avec le liquide, dans la proportion de 75 livres d'huile pour 5 livres d'anotto, et l'on obtient ainsi un composé d'une couleur d'or rougeâtre qui suffit pour colorer 100 livres de beurre. MM. Bogard, Cramer et Levis, de Laporte City, ont pris le 18 septembre 1873 une patente pour la préparation suivante : elle se compose d'anotto, (roucou) 150 grammes; curcuma pulvérisé, 180 grammes; safran, 30 grammes; huile de lard,

500 grammes, et beurre 5 livres. D'après les inventeurs, le mélange ainsi obtenu est suffisant pour colorer 5000 livres de beurre.

Les détails que nous venons de donner sur la fabrication du beurre artificiel, etc... sont extraits d'une publication américaine intitulée *Scientific American*. D'après ce journal, cette industrie a pris un très-grand développement aux États-Unis, et principalement à New-York. Les meilleurs procédés, comme on a pu s'en apercevoir, ont été imaginés en France, et nous ne pensons pas qu'ils aient encore été appliqués dans notre pays sur une aussi vaste échelle. Bien qu'il n'y ait pas toujours accord parfait entre la bonne cuisine et la chimie, nous pensons que le traitement bien entendu des graisses peut fournir des produits sains pour la préparation des aliments. Cette industrie peut donc rendre de très-grands services par ces temps où le beurre est si cher, mais il ne faudrait pas, toutefois, que la fraude profitât de ces améliorations pour abuser les acheteurs et vendre, à des prix relativement élevés, avec une mise en scène rustique, des beurres soi-disant campagnards qui ne sont autre chose que des graisses assez bien déguisées. J. G.

LES PRODUITS CHIMIQUES A L'EXPOSITION DE VIENNE.

Par M. E. Kopp (1).

Groupe III (suite). — Section II.

Produits pharmaceutiques. — Huiles essentielles. — Objets de parfumerie. Drogues et matières premières pour la pharmacie et l'industrie chimique.

(Suite.)

Passons maintenant en revue les expositions des différents pays :

Amérique. — De tous les États de l'Amérique, c'était la *République de Vénézuela* qui avait sans contredit l'exposition la plus riche et la plus belle. On voyait surtout du cacao, des épices de toutes les espèces, des racines, des écorces (parmi lesquelles des quinquinas), des fruits, des semences, des baumes, des huiles essentielles, des résines, des gommes, différentes espèces d'amidon, des matières colorantes, surtout de l'indigo, etc., etc., et une collection de 100 espèces de bois fort intéressante.

Les **États-Unis** avaient des racines, des écorces, des huiles grasses et essentielles, des extraits fluides préparés avec des racines et des écorces dans des appareils à déplacement; enfin, un grand nombre d'espèces de pilules enduites de gélatine, de sucre ou de farine de maïs. De magnifiques et grands appareils à fabriquer des boissons gazeuses méritaient aussi l'attention.

White et Comp., à New-York, avaient exposé des alcaloïdes et du bromure de potassium.

L'Angleterre et ses **colonies** n'étaient que faiblement représentées, mais offraient cependant assez de choses intéressantes.

Smith Pet (H.) et Comp., à Édimbourg et Londres, avaient une belle exposition de substances rares, en partie nouvellement découvertes.

Magnifique morphine et sels de cet alcaloïde, codéine, chlorhydrate de thébaïne ($C^{19}H^{21}NO^3$), narcéine en beaux cristaux soyeux ($C^{25}H^{24}NO^9$); de grandes quantités d'acide méconique $\left(C^4HO(CO^2H)^3\right)$; combinaison de cet acide avec la papavérine, chlorhydrate et sulfate de cryptopine ($C^{25}H^{25}NO^5$) cristallisés, méconine ($C^{10}H^{10}O^4$); acide thébolactique ($C^5H^6O^3$), coniine incolore ($C^8H^{15}N$); belle caféine ($C^8H^{10}N^4O^2$) ayant peut-être pour formule rationnelle :

$$\begin{matrix} CH^3N - CO \\ \quad\ \ CO \quad C - N \\ CH^3N - CH \end{matrix} \Big\} \begin{matrix} CN \\ CH^3 \end{matrix}$$

(1) Voir *Moniteur scientifique*, livraisons de mars, avril, mai, juin et juillet 1874.

cristallisée en gros blocs soyeux, d'une blancheur éclatante; jalappine ($C^{34}H^{56}O^{16}$), furfurine, furfurol ($C^4H^3O.COH$), aloïne cristallisée ($C^{17}H^{18}O$), huile essentielle de l'aloès, cantharidine ($C^5H^6O^2$), mannite extraite du taraxacum, etc.

Bell et Comp., à Londres. — Extraits fluides et épais, aloïne, beaux échantillons jaune clair de podophylline; différents sels granulés, etc.

Bush et Comp., à Londres. — Essences, huiles essentielles; poudres gazogènes granulées, etc.

Calvert et Comp., près de Manchester. — Très-grand gâteau d'acide phénique cristallisé, pur, acide crésylique ($C^6H^4CH^3OH$), acide picrique $\left(C^6H^2(NO^2)^3OH\right)$; produits d'acide phénique pour la pharmacie, tels que savons, poudres dentifrices, mélanges désinfectants, etc.

Dinnersford et Comp., à Londres. — Magnésium et sels de magnésie, citrate de lithine, produits pharmaceutiques.

La parfumerie anglaise était représentée d'une façon brillante par les maisons suivantes, bien connues : Crown Perfumery Comp., Eug. Rimmel, Pierre et Lubin, Atkinson et autres, toutes à Londres.

L'exposition des colonies anglaises aurait, comme celle de la mère-patrie, pu être plus riche et plus soignée.

Indes orientales. — Une collection de drogues sous le titre : *Materia medica*, au nombre desquelles des quinquinas récoltés dans les Indes, diverses espèces d'opium, du tabac, des préparations de chanvre, des épices, des substances aromatiques et astringentes, des fleurs, des résines, des baumes, des matières grasses, du musc, etc.

Ceylan. — Cannelle magnifique. Un échantillon de quinquina, de la vanille, du café, diverses espèces de bois.

Océanie. — L'Eucalyptus et préparations faites avec cet arbre, huiles essentielles, résine de Botany-Bey, gomme de Kawria, grands fruits d'Araucaria Badwilli, cannelle, opium, diverses espèces de fécule, etc.

Maurice. — Muscades et épices; 62 espèces de bois, entre autres l'arbre à camphre.

Cap de Bonne-Espérance. — Bel aloès en deux espèces, gommes, safflor ou carthame du Cap, cire végétale.

France. — La France, tant elle-même que ses colonies et l'Algérie, qui avait exposé à part, étaient représentées d'une façon très-belle et très-satisfaisante sous tous les rapports. Tout était arrangé avec beaucoup de goût et de la façon la plus pratique.

Les drogues contenues, pour la majeure partie, dans de grands flacons bouchés à l'émeri, pouvaient être facilement vues et examinées de près, et un catalogue rédigé avec soin donnait des notes exactes sur leur provenance, leurs applications scientifiques, et souvent aussi sur leur effet thérapeutique. On peut facilement s'imaginer que les armoires à parfumerie, si élégantes, étaient un grand point d'attraction pour le monde féminin, surtout parce qu'avec la galanterie et la libéralité françaises, bien connues, on en distribuait de nombreux échantillons au public.

Les exposants principaux d'huiles essentielles, d'huiles et de graisses parfumées, et d'autres produits usités dans la parfumerie, étaient : MM. Chiris, à Grasse; Chardin et Mapignon, à Paris: Bonfils, à Carpentras; Lautier, à Grasse; Mopy et Bastard, Saujot, à Paris, etc., etc.

La parfumerie proprement dite était représentée par MM. Guerlain, Coudray, Delettrez, Lavaudon, Meyer, Rigaud, Sergent, etc., à Paris; Gelée, à Grasse et Marseille, etc.

Parmi les produits pharmaceutiques, le plus important et le plus nouveau était la digitaline chimiquement pure, sous forme d'une masse cristalline, bien blanche, légère et floconneuse comme la laine, préparée par Nativelle et exposée par la *Société française* Adrian et Comp. — Nàtivelle a obtenu à Vienne la médaille de progrès.

Il y avait aussi du sirop de digitaline (3 à 4 francs le flacon) et des dragées de digitaline cristallisée (en boîte de soixante pilules, contenant chacune $^1/_4$ de milligramme, au prix de 3 francs).

Delpech et Ardisson. — Nombreuses préparations d'Eucalyptus, de cubèbes.

Limousin. — Chloral perlé, dragées de chloral, cachets médicamenteux, granules de pain à cacheter blanches, contenant de la codéine, de la strychnine, des éthylsulfates, etc.

Armet de Lisle et Comp. — Belles préparations de quinquinas. Sulfate de quinine, outremer.

Hottot. — Pepsine et préparations de pepsine. Peptones, comme produits de digestion artificielle.

Perret, à Moret-sur-Loing. — Préparations de pepsine, de diastase et de pancréatine (Pepsine amylacée, pepsine en paillettes, pepsine acidifiée amylacée). Quinium extrait de l'écorce de Loka et de trois écorces de quinquinas; biscuits purgatifs contenant de la résine de scammonium; boules de quinquina ferromanganiques (240 de quinine, 16 de fer, 4 de manganèse).

Dubosc et Comp. — Belle collection de produits chimiques et pharmaceutiques, et de préparations pour la photographie et l'industrie. — Maison des plus recommandables et des plus estimées.

Rigaud et Leconte. — Produits pharmaceutiques; entre autres, essence de Boldo contre les maladies du foie. — Cette maison fait aussi beaucoup de spécialités pharmaceutiques.

Desnoix et Comp. — Emplâtres, sparadraps, hématosine. (Comme objet de curiosité, une croix de la Légion d'honneur, d'un poids de 1gr.251, confectionnée avec le fer de l'hématosine.)

Fumouze. — Papier d'Albespeyre, papier épispastique et antiasthmatique, capsules de copahu, de Raquin, et autres spécialités très-bien faites.

Reynal. — Petites baguettes semblables à des bougies et imprégnées de médicaments.

Roques et Comp. — Camphre, sels d'iode et de brome, etc.

Outre cela, environ trente autres exposants avaient envoyé divers produits pharmaceutiques, des capsules de gélatine, des extraits, des huiles essentielles, des capsules au matico, de l'élixir et du vin de coca, des sels et autres préparations de fer, des sels et des pastilles de Vichy, des pommades, du sel marin, de la musculine (tablettes de viande crue), du taffetas anglais et français, du vin de quinquina, de l'huile de foie de morue, des teintures dentifrices, des capsules à l'éther ou au chloroforme, etc., etc.

Mentionnons encore ici, Casthelaz, à Paris; Mulaton et Comp., à Lyon (bel acide citrique); Faure et Darasse, à Paris; Société pyroligneuse, à Paris (acide acétique, esprit de bois, etc.).

Colonies françaises. — La préoccupation de la France, de cultiver dans ses colonies tous les produits susceptibles d'y vivre, eu égard au climat, par un système d'acclimatation rationnel et poursuivi logiquement, mérite d'être reconnue avec éloge. De là venait l'extrême richesse en drogues les plus différentes qu'on voyait à l'Exposition de Vienne, comme produits des colonies françaises.

Algérie. — Diverses espèces d'Eucalyptus (surtout Eucalyptus globulus et argenteus), de thapsia (gargenica, silphium), avec les suc résineux de l'écorce de leur racine; deux sortes d'opium provenant du Jardin d'acclimatation, trois sortes de thé consommés dans le pays; thé des Bibans, feuilles de cistus albidus, thé de l'Aurès, feuilles de cistus heterophyllus, thé arabe, têtes des boutons de paronychia nivea et argentea.

Les feuilles d'aceras, d'orchis anthropophora, de lippia citriodora, donnent aussi des infusions aromatiques que le peuple prend en guise de thé. Beaucoup de racines médicales sont exportées d'Algérie en France (en 1870, 58,115 kilogrammes, d'une valeur de 116,000 francs).

De la fécule et diverses sortes de farine retirées de tubercules contenant de l'amidon, des dattes, des figues, des huiles grasses (d'olives, de ricin, d'arachis); de la scille maritime, du séné, des grenades (aussi les racines de l'écorce), du capsicum, de la cannabis indica et diverses espèces de haschisch préparé au moyen de cette plante, galles, magnifique écorce à liége et bouchons, teinture préparée avec les feuilles et le bois du dattier pour remplacer la teinture d'arnica.

Le **Sénégal** et le **Gabon** avaient exposé surtout les gommes usitées dans la pharmacie, la confiserie, l'impression et l'apprêt des tissus, provenant des diverses espèces d'acacias, puis des graines oléagineuses, des épices, des drogues, etc.

L'**Ile-Bourbon**, **Mayotte** et **Nossi-Bay** avaient du café, beaucoup d'*épices*, et un riche choix de plantes médicinales, de résines, de matières colorantes, etc.

La **Nouvelle-Calédonie** et **Taïti** montraient leur richesse en drogues, en résines, et surtout en espèces de bois nouvelles et en partie excellentes.

Les **Indes orientales** et la **Cochinchine** avaient beaucoup de drogues, d'épices, de matières colorantes, de semences (graines oléagineuses) contenant des huiles, de bois divers, etc.

Les colonies américaines de la France, la **Martinique**, la **Guyane**, **Saint-Pierre** et **Miquelon**, avaient exposé du café, des drogues de tout genre (entre autres aussi quelques quinquinas), des fruits, des matières colorantes, des baumes, diverses sortes de gomme, de l'huile de foie de morue, etc.

L'**Espagne** et le **Portugal** étaient faiblement représentés par des huiles essentielles, des parfumeries, des eaux minérales et des préparations pharmaceutiques.

L'**Italie** avait un grand nombre d'exposants de produits chimiques et pharmaceutiques, et de drogues, d'huiles grasses et essentielles, de parfumeries, d'objets de toilette, d'eaux minérales (provenant de plus de vingt endroits différents).

On ne peut méconnaître chez les pharmaciens italiens une certaine tendance à imiter les produits pharmaceutiques de fabrication française.

On voyait dans beaucoup de vitrines de la carta senapata, carta vesicatoria, etc.; imitations des sinapismes Rigollot et des taffetas vésicans. Le professeur de Luca avait exposé de la mannite retirée des feuilles, des fleurs et des fruits de l'olivier; M. de Médina, de la manne provenant des ormeaux; le prince Da Speeches, de la magnifique manne sicilienne, *canellata et electa*; de Marra, de Salerne, de la manne grasse; della Torre, de Foggia, de la manne calabraise excellente; de Manelli, de la Calabre, des sels de quinine, entre autres le citrate et de l'acide borique; des exposants de Palerme et de Messine présentaient beaucoup d'huiles essentielles, du jus de citron épaissi. M. Valeri Vicenzo, de la belle huile de ricin, très-limpide et tout à fait inodore.

Pietro de Cian, de Venise, avait exposé de la gélatine médicinale titrée, bien préparée d'après le procédé dit *suédois*, mais qui est proprement d'origine française, puisque, depuis une dizaine d'années déjà, MM. Réveil et Leperdriel préparent des collyres secs avec l'atropine ou la morphine emprisonnée dans des rondelles de gélatine, et que MM. Vée et Duquesnel emploient le même moyen pour doser et administrer l'ésérine ou calabarine.

Le procédé en question consiste à dissoudre ou à mettre en suspension des quantités déterminées de matières médicamenteuses dans de la gélatine liquéfiée. Celle-ci est ensuite étalée en couche mince sur un moule en fer-blanc, dont la surface est divisée en petits carrés correspondant à la dose qu'on veut obtenir.

La feuille de gélatine, séchée et enlevée du moule, conserve l'empreinte des divisions et peut être ensuite facilement découpée en petits carrés.

Suivant la prescription du médecin, on fait macérer 1, 2, 3 ou plus de ces petits carrés dans un peu d'eau et on les administre dès qu'ils sont ramollis.

C'est là un moyen excellent et très-pratique pour administrer des médicaments très-actifs, qui ne se prescrivent généralement qu'à petites doses.

M. Pietro de Cian a réuni dans un petit portefeuille tous les médicaments qu'il prépare ainsi. Chaque feuille de gélatine, divisée en 30 petits carrés, est renfermée dans une enveloppe sur laquelle sont imprimés le nom, la dose et le mode d'emploi du médicament.

Un médecin, muni de ce portefeuille pharmaceutique, peut donc porter avec soi toute une série de médicaments énergiques parfaitement dosés, et les administrer immédiatement et directement au malade, ce qui, dans bien des cas, peut être d'une grande importance et valeur pour ce dernier.

En **Belgique**, nous avons à mentionner, outre quelques exposants de produits chimiques usités dans la pharmacie, tels que Desespringalle, Eymmel, Dupuy (ce dernier avait exposé une spécialité de cresson en granules et en élixir) :

Bruneel, à Gand. — Produits de la distillation du bois, goudron de bois, acide pyroligneux

et sels de cet acide, mordants, naphte, benzoline, couleurs d'aniline, etc.; et les préparations chimiques extrêmement intéressantes du professeur L. Henry, de Louvain, pour la plupart résultats de ses recherches et de ses expériences.

(*La suite prochainement.*)

NOTICES DIVERSES.

Le pyrogallol en présence des sels de fer.

Par M. E. Jacquemin,

Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, année 1873, numéro d'octobre, p. 916.

En présence des sels ferriques organiques le pyrogallol ne se comporte plus comme avec les sels ferriques minéraux, il produit du bleu, soluble dans l'eau et persistant pendant quelques jours.

Le perchlorure et le sulfate ferrique, lorsqu'on les traite par un léger excès d'un sel organique alcalin ou alcalino-terreux, acquièrent aussi cette propriété de donner par le pyrogallol du bleu persistant. Il semblerait résulter de là que le ferricum d'une molécule à éléments organiques présente d'autres aptitudes que le ferricum des molécules à éléments minéraux. Toutefois il me paraît plus simple d'admettre pour l'interprétation des faits, en attendant la suite de mes recherches, que les éléments du pyrogallol s'unissent aux éléments de l'oxyde ferrique, pour engendrer une base complexe pyrogallo-ferrique, dont les sels minéraux chlorure, nitrate, sulfate sont rouges bruns, et dont les sels organiques sont bleus violacés. En effet, quand on traite le chlorure rouge brun pyrogallo-ferrique par de l'acétate de soude, il se forme du chlorure de sodium et de l'acétate bleu violacé pyrogallo-ferrique par suite du double échange. Et, d'autre part, quand on ajoute à ce chlorure pyrogallo-ferrique une quantité suffisante d'ammoniaque, de potasse ou de soude, de baryte ou de chaux, on n'obtient jamais de précipité d'hydrate ferrique, mais une couleur rouge fuchsine foncée, due sans doute à l'hydrate pyrogogallo-ferrique, base soluble qui par saturation à l'acide acétique donne l'acétate bleu.

On peut encore admettre que la formation du composé pyrogallo-ferrique entraîne la mise en liberté d'une certaine proportion d'acide, qui fait virer au rouge brun lorsqu'il est minéral, qui est sans effet sur le sel bleu lorsqu'il est organique. La première action de l'ammoniaque qui amène au bleu le produit brut de la réaction du pyrogallol sur les sels ferriques minéraux, avant que l'on remarque les transitions successives, précédemment signalées par moi, jusqu'à l'arrivée à la couleur rouge fuchsine foncée, vient à l'appui de cette manière de voir.

On ne constate aucune différence d'action entre celle de l'acétate ferreux pur et celle du sulfate de protoxyde de fer. L'acétate ferrique, qu'il soit préparé directement ou par mélange de perchlorure de fer avec un léger excès d'acétate d'ammoniaque, de soude, de baryte ou de chaux, donne instantanément par la solution de pyrogallol une magnifique couleur bleue légèrement violacée.

L'ammoniaque fait virer cette couleur au violet, puis au rouge, par suite de la mise en liberté successive de l'hydrate pyrogallo-ferrique; l'acide acétique employé sans excès rétablit le bleu. C'est un fait général.

L'acétate pyrogallo-ferrique est lent à s'altérer et à passer au noir insoluble; ce n'est qu'au bout de quelques jours que la dégradation de teinte commence à se manifester. Lorsqu'on fait bouillir la liqueur, même après sa formation, la couleur se précipite immédiatement et forme un dépôt bleu noir, insoluble dans l'alcool.

On sait que l'acétate ferrique, préparé à l'aide du sulfate et de l'acétate de plomb, exposé pendant quelques heures à la chaleur du bain-marie, perd la propriété d'être précipité en bleu de Prusse par le cyanure jaune. J'ai constaté que ce composé, dans lequel le fer est évidemment à un état moléculaire différent, ne possède plus la propriété de virer au bleu par le pyrogallol.

La couleur bleue qui résulte de l'action de 1.26 de pyrogallol sur 2.59 de tartrate ferrico-potassique dissout dans 60 grammes d'eau, se prend en gelée au bout de quelques jours : la matière est alors insoluble et semble être un produit d'oxydation.

Le succinate d'ammoniaque, qui précipite si complétement les sels ferriques, perd ce pouvoir lorsqu'on le mélange préalablement de pyrogallol, et ne donne plus alors par le perchlorure de fer qu'une belle couleur bleue tout à fait soluble dans l'eau. Il s'est formé du chlorure ammonique et du succinate de la base constituée par les éléments du pyrogallol et de l'oxyde ferrique.

Lorsqu'on ajoute à un mucilage de gomme arabique d'abord une solution de pyrogallol, puis du perchlorure de fer, il ne se forme plus de précipité gélatineux, mais une couleur bleue soluble qui passe au brun par un excès de perchlorure. Le gummate de chaux se comporte comme le succinate d'ammoniaque, il subit au contact du perchlorure une double décomposition qui produit du chlorure de calcium, et c'est au moment où le gummate ferrique prend naissance qu'intervient le pyrogallol pour s'unir à l'oxyde ferrique et former cette base composée dont le gummate est soluble et bleu comme le succinate, l'oxalate, le tartrate, le butyrate ou l'acétate.

Le sucrate et le glucosate de chaux, préparés avec excès de sucre et de glucose, ne donnent pas de composés analogues à ceux qui précèdent ; dès qu'on y ajoute l'acide pyrogallique il se produit une coloration rose, qui brunit très-rapidement à la surface, comme avec l'hydrate de chaux en dissolution dans l'eau pure.

Les matières albuminoïdes au contraire agissent à la manière de la gomme naturelle. Ajoute-t-on, par exemple, à une solution d'albumine filtrée du pyrogallol, puis une fraction de goutte de chlorure ferrique, on obtient une coloration bleue. Ainsi l'albuminate de soude, que le perchlorure de fer coagule, perd cette propriété par la présence et l'action spéciale de ce phénol; la solubilité de la couleur bleu violacé est complète, le filtre ne retient aucun résidu.

Applications. — De ces faits découlent très-naturellement quelques applications à la chimie analytique et à la chimie de la teinture et de l'impression des tissus, que je crois devoir signaler dès maintenant, mais dont je me réserve l'étude pour la présenter ultérieurement avec quelques détails.

L'action de l'ammoniaque sur le chlorure pyrogallo-ferrique, que j'ai fait connaître (1) comme tellement sensible qu'on pourrait à l'aide de 1 gramme de perchlorure de fer colorer ainsi en rouge pourpré 2 hectolitres d'eau, amène cette conséquence : que toute substance qui fera virer soit au bleu, soit au violet, soit au rouge pourpre le rouge brun pyrogallo-ferrique, pourra être rangée dans la classe des substances alcalines ou des alcaloïdes ; que l'on aura par suite un moyen fort simple de distinguer l'alcaloïde du glucoside, qu'une nomenclature vicieuse tend à faire confondre.

Pour préparer le réactif il faut avoir soin d'ajouter fort peu de chlorure ferrique au pyrogallol, puisqu'un léger excès de ce dernier ne peut nuire. On se servira d'une dissolution alcoolique lorsque la substance à essayer est insoluble dans l'eau. L'alcaloïde, même solide, bleuit au contact du chlorure pyrogallo-ferrique, tandis que le glucoside ne produit aucun changement de teinte. J'indiquerai dans une prochaine publication les conditions où il faut se placer pour obtenir la réaction la plus nette, et son degré de sensibilité vis à vis des principaux alcaloïdes.

Un exemple en attendant qui, dans certains cas, fera préférer cette application à la teinture de tournesol. L'aniline, comme on le sait, ne ramène pas au bleu la teinture de tournesol rougie par un acide. Il suffit, au contraire, d'en ajouter une goutte à la dissolution aqueuse étendue de chlorure pyrogallo-ferrique et d'agiter pendant quelques secondes pour obtenir une magnifique couleur bleue.

Toutefois tant qu'un corps n'est pas pur, tant qu'on n'est pas certain de l'absence de toute trace d'un sel organique ammoniacal, alcalin ou alcalino-terreux, on ne peut tirer de conclusion de ce virage au bleu, puisque le chlorure pyrogallo-ferrique vire au bleu par l'action

(1) *Moniteur scientifique*, octobre 1873, livr. 382, p. 916.

de l'acétate de soude, ou du tartrate d'ammoniaque, ou même de la gomme arabique ou gummate de chaux.

De mes expériences sur le sucrate et le glucosate de chaux, il résulte que ces corps ne sont pas des sels dans l'acception habituelle du mot, qui implique une dissimulation réciproque des propriétés des constituants, mais des composés analogues aux hydrates alcalins ou alcalino-terreux. On pourra donc tirer parti de l'action du pyrogallol pour reconnaître si telle ou telle substance remplit réellement les fonctions d'un acide, et si par conséquent ses combinaisons neutres avec les alcalis peuvent être rangées dans la classe des sels.

D'autre part, la propriété que présentent les couleurs rouge brun pyrogallo-ferrique de s'altérer et de donner un précipité noir de tanno-mélanate de fer, celle des bleus au tartrate ferrico-potassique et à l'acétate ferrique qui conduit au même résultat, soit avec lenteur, soit immédiatement quand on fait bouillir, amène forcément l'idée d'application à la teinture et à l'impression du coton. Dans le cas de teinture, il faut maintenir le tissu ou les fibres textiles humides pour que l'insolubilité se produise et que la couleur se fixe. Dans le cas d'impression, on trouvera avantage à faire agir le pyrogallol sur un mélange d'acétate de soude et de mordant de rouille sans excès d'acide, épaissir, appliquer et vaporiser.

Ce noir laisse à désirer comme nuance, mais il pourra servir de fond à certaines couleurs composées, de la dépendance du genre vapeur.

Note sur les matières albuminoïdes.

Par M. A. Commaille,

Docteur ès sciences, pharmacien en chef de l'hôpital militaire de Marseille.

M. Béchamp, dans une Note importante (1), vient de nouveau d'appeler l'attention sur les matières albuminoïdes. M. Béchamp démontre, par la différence de leur pouvoir rotatoire, que non-seulement chaque matière albuminoïde connue jusqu'ici forme une espèce chimique, mais encore que certaines de ces matières contiennent plusieurs albumines.

Le but de la présente Note est de rappeler que, seul ou en collaboration de Millon, j'ai constamment soutenu qu'on ne pouvait admettre, avec certains chimistes, que les albumines ne fussent que de la protéine ou toute autre substance unique, associée à des bases ou à des sels. Association établissant les différences déjà si grandes à la simple vue comme à un examen approfondi.

Ainsi, avec Millon, j'ai établi (ce qui avait déjà été admis, du reste, par Berzélius, Quevenne, etc.) que le lait ne contenait pas qu'une caséine, mais deux; qu'il contenait, en outre, une albumine à laquelle j'ai donné le nom de *lactalbumine*, et aussi une autre matière albuminoïde que Millon et moi avons nommée *lactoprotéine* (2). Ne serait-ce pas la *galactozymase* de M. Béchamp?

(1) Voir *Comptes-rendus*, n° du 29 décembre 1873, et *Moniteur scientifique*, février 1874, p. 128.

(2) Le rédacteur de l'article Lait, du *Dictionnaire de chimie*, nous accuse d'une erreur grossière : c'est d'avoir pris, avec les chimistes allemands, la caséine restée en dissolution dans le lait pour de l'albumine. Mais voici M. Béchamp (et aussi M. Dumas) qui vient nous donner raison contre M. Gautier. Cette albumine existe bien réellement. Voici encore M. Béchamp qui trouve dans le lait une autre matière albuminoïde, qu'il nomme *galactozymase*, et qui pourrait bien être notre lactoprotéine, dont M. Gautier conteste également l'existence, et cela par la très-singulière raison (j'aurais conclu diamétralement à M. Gautier) qu'il a trouvé une matière analogue dans l'œuf; matière qui est peut-être la zymase du blanc d'œuf de M. Béchamp.

Je profite de l'occasion pour dire un mot du reproche d'inexactitude fait au procédé d'analyse du lait, que nous avons publié Millon et moi.

D'abord, l'erreur qu'on nous accuse de commettre, au sujet de la caséine prise comme albumine, tombe devant les nouvelles recherches de M. Béchamp, puisque ce que nous compton comme albumine en est bien. Quant à la perte éprouvée par les cendres, obtenues par calcination directe, nous savions qu'à une température élevée certains sels éprouvent une diminution. Mais je demanderai à M. Gautier où il trouverait une balance pouvant accuser la perte, sur les cendres, de 5 ou 6 centimètres cubes de lait, ayant cette

Pour moi, j'ai toujours pensé que la lactoprotéine jouait un rôle prépondérant dans la coagulation spontanée du lait.

J'ai démontré que les substances albuminoïdes ne se combinent pas toutes avec le même poids de platine (1); ce qui, tout aussi bien que leur pouvoir rotatoire différent, peut en faire des espèces distinctes. Peut-on, en effet, s'appuyer uniquement sur ce pouvoir pour établir des espèces? Il ne serait pas difficile de trouver des exemples démontrant que des corps jouissant non-seulement d'une action différente sur la lumière polarisée, mais encore inverse, ne sont pas simplement isomères mais absolument identiques.

En résumé, de leur pouvoir rotatoire différent, aussi bien que de leur combinaison platinique, on doit conclure que les matières albuminoïdes comprennent des espèces chimiques nettement isolées les unes des autres.

Les combinaisons platiniques tendent à démontrer que les albuminoïdes d'origine animale prennent généralement plus de métal que celles extraites des végétaux.

Au point de vue physiologique, il est important de savoir, par exemple, que la vitelline ressemble au blanc d'œuf durci (Pt = 8 pour 100); que l'albumine du lait et celle du liquide de l'ascite ressemblent à l'albumine du sérum du sang et que les flocons qui nagent dans le même liquide de l'ascite sont identiques à la fibrine du sang (Pt = 8.50 pour 100), tandis que l'albumine de l'urine pathologique ne ressemble nullement à celle du sérum du sang, mais bien à celle qui constitue le globule sanguin (Pt = 10.50 pour 100); que l'albumine en dissolution dans le liquide du cerveau ou des muscles se rapproche tout à fait de la matière albuminoïde constituant la pulpe cérébrale et la fibre musculaire (Pt = 10.80 pour 100); que la caséine du lait, loin de ressembler à l'albumine du même liquide, doit être rapprochée de certains principes, abondamment répandus dans le règne végétal et qu'on a depuis longtemps désignés sous le nom de *caséines végétales* (Pt = 6.50 pour 100), tels que l'albumine qu'on retire de l'eau ayant servi à extraire le gluten, la fibrine de gluten, l'amandine, etc.

En un mot, il est intéressant de connaître que l'albumine du lait et celle du liquide de l'ascite ne sont autres que l'albumine du sérum du sang n'ayant subi aucune modification importante; identité déjà admise par M. Hoppe-Seyler, et que, dans le sang même, la fibrine n'est que cette albumine dissoute dans le sérum, ayant pris une autre figure; tandis que l'albumine des globules rouges s'en éloigne pour se confondre avec celle en dissolution dans le suc qui baigne la substance cérébrale et les muscles, suc qui fournit encore l'albumine de l'urine.

Je rappellerai ici que Millon et moi considérons les matières albuminoïdes comme des corps quaternaires, qu'on peut représenter comme étant des amides de leucine (acide capronamique) et de tyrosine, qui est, selon moi, l'amide de l'acide acétobenzoïque de Gerhardt :

$$\left.\begin{matrix} C^{18}H^{9}O^{6} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az, \text{ homologue de l'acide anisamique} \qquad \left.\begin{matrix} C^{16}H^{7}O^{6} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az, \text{ lequel acide acétobenzoïque}$$

étant l'anhydride des acides acétique et benzoïque, ne perd pas d'eau pour se combiner à AzH^{3} et constituer l'amide tyrosine (2).

Du rôle des sels dans l'action des eaux potables sur le plomb.

Par M. Fordos.

En continuant l'étude de l'action des eaux potables sur le plomb, je suis arrivé à des résul-

origine. Cette cause d'erreur nous l'avons négligée comme purement théorique. Il en est de même de la surcharge de la caséine retenant des traces de cendres. C'est bien là s'adresser aux infiniment petits. Notre but était d'arriver à une analyse complète du lait très-rapide (deux heures suffisent) et en n'employant que très-peu de liquide. Et je pense qu'aucun chimiste, ayant l'habitude du laboratoire, n'a été influencé par les critiques que je viens de signaler. En somme, dans nos recherches sur le lait, nous avons cru apporter quelques faits nouveaux et non point arriver à une perfection qui ne se trouve nulle part.

(1) *Moniteur scientifique*, 1866, p. 897.

(2) *Moniteur scientifique*, livr. 100.

tats qui me paraissent offrir de l'intérêt, et de nature à expliquer les accidents occasionnés par les eaux qui ont séjourné dans des réservoirs ou des tuyaux de plomb.

Tous les phénomènes que l'on observe quand on étudie l'action des eaux sur le plomb se trouvent facilement expliqués, si l'on admet, comme premier effet, la formation d'oxyde de plomb en présence de l'eau aérée, que ce soit de l'eau distillée ou une eau potable quelconque. La diversité des phénomènes observés et des résultats obtenus dépend de la composition de l'eau.

Dans l'eau distillée, l'oxyde de plomb qui prend naissance se répand dans le liquide à l'état d'hydrate, sous forme d'un nuage blanc, jusqu'à ce qu'il rencontre l'acide carbonique de l'air pour se précipiter à l'état d'oxydo-carbonate hydraté. Ces faits ont été constatés par les chimistes.

Dans les eaux potables qui renferment du bicarbonate de chaux, l'oxyde de plomb se combine, comme je l'ai dit dans un précédent travail, avec une partie de l'acide carbonique du bicarbonate, d'où résultent du carbonate de plomb et du carbonate de chaux qui se précipitent. Le carbonate de plomb étant un sel insoluble, l'eau ne peut renfermer en dissolution qu'une quantité infinitésimale de plomb. C'est à la présence du bicarbonate de chaux que j'ai attribué l'absence, presque absolue, du plomb en dissolution dans les eaux potables qui ont circulé dans des conduites de plomb, du moins dans les conditions d'un usage journalier de l'eau, celle-ci n'ayant pas séjourné dans les tuyaux.

J'ai constaté depuis que le bicarbonate de magnésie joue le même rôle préservateur que le bicarbonate de chaux, et que, dans le produit de l'action de l'eau sur la grenaille, il se trouve un peu de carbonate de magnésie, indépendamment du carbonate de plomb et du carbonate de chaux que j'ai indiqués.

Mais quel est le rôle des autres sels contenus naturellement ou accidentellement dans les eaux potables, tels que sulfates, chlorures, nitrates? Pour élucider cette question, j'ai examiné ce qui se passe quand on agite de la grenaille de plomb avec des solutions de ces différents sels, en prenant des solutions au millième, c'est-à-dire 1 gramme de sel pour 1,000 grammes d'eau distillée.

1° *Solution de sulfate de soude.* — Quand on agite cette solution avec de la grenaille de plomb en présence de l'air, l'action ne tarde pas à se produire. Il se forme un précipité blanc composé de carbonate et de sulfate de plomb ; ce dernier sel s'y trouve en quantité variable et minime. L'eau est devenue alcaline au papier de tournesol et se colore légèrement par l'hydrogène sulfuré. Elle renferme donc du plomb en dissolution. Que s'est-il passé? L'oxyde de plomb a réagi sur le sulfate de soude : de là, du sulfate de plomb et de la soude libre; celle-ci en présence de l'acide carbonique de l'air, devient carbonate et réagit à son tour sur le sulfate de plomb d'abord formé pour donner naissance à du carbonate de plomb, et le sulfate de soude se trouve régénéré, de sorte que l'on peut admettre que, si l'acide carbonique se trouvait en quantité suffisante, on n'obtiendrait que du carbonate de plomb. La présence du plomb dans la liqueur alcaline est facile à expliquer ; d'abord, le sulfate de plomb n'est pas tout à fait insoluble, et puis l'oxyde de plomb peut former avec la soude un plombate alcalin soluble.

2° *Solution de chlorure de sodium.* — Résultat analogue et même théorie. On obtient une liqueur alcaline, contenant une petite quantité de plomb, et un précipité formé de carbonate de plomb et d'un peu de chlorure de plomb combiné sans doute à un équivalent de carbonate, $Pb\,Cl + Pbo\,Co^2$.

3° *Solution de chlorhydrate d'ammoniaque.* — Même résultat qu'avec le chlorure de sodium.

4° *Solution de nitrate de potasse.* — Même résultat et même théorie que précédemment. L'eau devient alcaline et renferme une faible quantité de plomb. Le précipité contient du carbonate de plomb et un peu de nitrate de plomb basique, probablement du nitrate penta-basique; car les réactifs n'indiquent qu'une faible quantité d'acide nitrique.

5° *Solution de nitrate d'ammoniaque.* — Cette solution offre cette particularité, qu'elle reste trouble après la réaction. Le précipité ne se forme pas facilement, et, quand on veut le recueillir, la liqueur ne passe claire qu'après plusieurs filtrations. La liqueur renferme

de l'ammoniaque libre, et elle se colore légèrement par l'hydrogène sulfuré. Le précipité est constitué presque uniquement de carbonate ou oxydo-carbonate de plomb; il ne renferme que très-peu de sous-nitrate de plomb, car on ne constate par les réactifs que des traces d'acide nitrique.

6° *Solution saturée de sulfate de chaux.* — L'action sur la grenaille de plomb m'a paru un peu plus lente. On obtient une liqueur légèrement alcaline se colorant très-faiblement par l'hydrogène sulfuré. Le précipité renferme du sulfate de plomb, du carbonate de plomb et du carbonate de chaux. Ici, la base du sel, la chaux, produit avec l'acide carbonique de l'air un composé insoluble, qui se précipite et ne réagit pas sur le sulfate de plomb d'abord formé, comme dans les expériences précédentes. Le carbonate de plomb se forme et se précipite, en même temps que le carbonate de chaux, par l'intervention directe de l'acide carbonique de l'air.

7° *Solution saturée de sulfate de chaux additionnée de 1 volume de solution de chlorure de sodium à* $^1/_{1000}$. — L'action a lieu assez rapidement. La liqueur devient alcaline et se colore plus fortement par l'hydrogène sulfuré que lorsque le sulfate de chaux est seul. Le chlorure de sodium facilite sans doute la solution du sulfate de plomb. Ce fait confirme des expériences déjà anciennes de M. Mialhe. Le précipité renferme du carbonate de plomb, du carbonate de chaux, du chlorure de plomb et très-peu de sulfate plombique.

8° *Solution de sulfate de magnésie.* — Même résultat qu'avec la solution de sulfate de chaux. Seulement, dans le précipité, le carbonate de chaux est remplacé par du carbonate ou oxydo-carbonate de magnésie, et l'eau ne renferme en dissolution que des traces de plomb.

Les expériences que je viens de rapporter permettent de comprendre ce qui arrive quand on prolonge l'action des eaux potables sur le plomb. Dans un précédent travail, présenté à l'Académie des sciences le 17 novembre dernier, et inséré dans le *Moniteur scientifique*, je n'ai donné que les résultats obtenus dans les premiers temps de l'action des eaux potables sur le plomb, c'est-à-dire tant que l'oxyde de plomb trouve, dans les bicarbonates de chaux et de magnésie, de l'acide carbonique pour former un carbonate insoluble. Si l'on prolonge l'action de l'eau sur la grenaille, on arrive à avoir une liqueur alcaline se colorant par l'hydrogène sulfuré. Ce phénomène se présente lorsque l'oxyde de plomb réagit, comme je viens de l'indiquer, sur les chlorures et les sulfates contenus dans l'eau. Ici, la présence des chlorures alcalins peut contribuer, d'après les expériences de M. Mialhe, à rendre partiellement solubles les sels de plomb insolubles, sulfate, oxydo-chlorure, sous-nitrate.

En appliquant ces faits aux conduites de plomb, on conçoit que l'eau qui a séjourné pendant longtemps dans des réservoirs ou des tuyaux de ce métal puisse devenir insalubre, tant par le plomb en solution que par les sels de plomb en suspension. L'expérience vient, du reste, à l'appui de cette opinion.

1° Au mois de novembre, j'ai mis 220 grammes d'eau de l'Ourcq dans un tube de plomb neuf que j'ai agité de temps à autre. Le 1er avril, j'en ai retiré l'eau pour l'examiner; elle était légèrement trouble; je l'ai laissée reposer dans un verre à expérience, et j'ai obtenu au fond du verre un très-faible dépôt que j'ai traité par l'acide acétique; il s'est produit une légère effervescence, et en ajoutant, après l'action de l'acide, une goutte ou deux de solution d'iodure de potassium, il s'est formé de l'iodure de plomb; il y avait donc dans l'eau du carbonate de plomb en suspension. Quant à l'eau filtrée, elle ne s'est pas colorée d'une manière sensible par l'hydrogène sulfuré. Mais, en l'évaporant, après avoir ajouté quelques gouttes d'acide nitrique, j'ai obtenu un résidu qui s'est coloré en jaune par l'iodure de potassium et en noir par l'acide sulfhydrique; l'eau renfermait donc en dissolution une très-minime quantité de plomb.

2° J'ai fermé, à la même époque, un des robinets de la pharmacie de l'hôpital de la Charité; au mois de janvier, je l'ai ouvert pour en retirer 10 litres d'eau et en faire l'analyse : l'eau est sortie trouble et, en la laissant reposer, j'ai obtenu un dépôt dans lequel j'ai trouvé des parcelles de carbonate de chaux contenant du plomb. Le dépôt, recueilli sur un filtre, m'a donné une quantité notable de plomb, lorsque j'ai incinéré le filtre et cherché le plomb dans les cendres. Quant à l'eau, elle ne contenait en dissolution qu'une quantité très-minime de

plomb. Le robinet ayant été refermé, je l'ai ouvert de nouveau le 1er avril, pour y prendre 3 litres d'eau ; celle-ci est sortie trouble, comme la première fois: elle contenait une quantité notable de carbonate de plomb en suspension et très-peu de plomb en dissolution. J'ai examiné l'eau du même robinet une troisième fois, le 7 avril, et j'ai obtenu les mêmes résultats.

Ces expériences prouvent que le carbonate de plomb que les eaux forment dans les tuyaux, comme je l'ai démontré dans un précédent travail déjà cité, est facilement entraîné, et qu'on peut le retrouver dans l'eau quand celle ci a séjourné quelque temps dans les conduites; il n'est pas même nécessaire, pour cela, qu'elle y fasse un long séjour; car j'ai trouvé du carbonate de plomb sur des filtres qui avaient servi à filtrer un certain nombre de litres d'eau prise le matin aux robinets; et j'ai rencontré une quantité notable de plomb en examinant le dépôt recueilli sur le filtre d'une fontaine en grès.

D'ailleurs, lorsque l'on examine les tuyaux qui ont servi et qui présentent un dépôt à l'intérieur, il suffit d'y passer une plume pour en détacher des particules poussiéreuses donnant avec les acides une dissolution plombique.

Je suis porté à croire, d'après des expériences récentes, que l'eau, sortant des tuyaux, entraîne incessamment des quantités variables et très-minimes de carbonate de plomb.

Les conséquences à tirer de toutes ces expériences, c'est qu'il est prudent, dans tous les cas, de filtrer l'eau sortant des conduites de plomb avant de s'en servir pour l'alimentation, et de rejeter celle qui y a séjourné longtemps.

Note sur l'emploi de la grenaille de fer pour remplacer la grenaille de plomb dans le rinçage des bouteilles.

Par M. Fordos.

Dans un travail présenté à l'Académie des sciences, le 10 novembre dernier, et inséré dans le *Moniteur scientifique*, j'ai démontré que la grenaille de plomb employée pour rincer les bouteilles laisse dans celles-ci, adhérent à la surface interne, du carbonate de plomb que les lavages n'enlèvent pas, et qui se dissout dans les liquides alimentaires ou médicamenteux que l'on y introduit; de là des boissons plombifères plus ou moins nuisibles à la santé.

La quantité de plomb laissée dans les bouteilles par le rinçage peut être augmentée dans d'autres cas que je vais mentionner.

Tout le monde sait que l'on rencontre assez fréquemment, dans les bouteilles de vin, des grains de plomb qui y ont été oubliés. Quand on s'en aperçoit à temps, on se garde de boire le vin, mais souvent on ne découvre le plomb que lorsque l'on arrive à la fin de la bouteille: alors les personnes qui en ont bu en sont quelquefois légèrement indisposées.

Dans un autre cas que j'ai été à même d'étudier dans le cours de mes recherches, et qui, je crois, n'a jusqu'à présent attiré l'attention d'aucun observateur, la quantité de plomb introduite accidentellement dans le vin peut être notablement augmentée, ainsi que je vais l'exposer; lorsque l'on rince les bouteilles avec du plomb avant de les descendre à la cave, on ne prend pas toujours la précaution de n'y laisser aucune grenaille. Je tiens d'un tonnelier que chaque jour il rencontre, dans les caves, des bouteilles contenant de la grenaille, et souvent beaucoup; or voici ce qui arrive : les grains de plomb donnent naissance, en présence de l'air et de l'humidité, à de la céruse qui adhère aux parois du verre, et n'est pas enlevée par les lavages. Cette céruse, en se dissolvant dans le vin, le rend plus ou moins insalubre.

Enfin, dans un troisième cas, plus rare à observer, le danger est plus grand. Quand on vide une bouteille de vin contenant de la grenaille engagée dans l'angle formé par les parois et le fond rentrant de la bouteille, et que l'on ne s'en aperçoit pas, il peut arriver que l'on descende la bouteille à la cave sans la rincer et sans retirer les grains de plomb; alors la grenaille, en présence de l'air et du vin resté dans la bouteille, donne naissance à une quantité plus grande de sels de plomb que dans le cas précédent, et, par suite, à un vin plus insalubre encore.

Aussitôt la publication de mon premier travail sur ce sujet, j'ai cherché le moyen de remplacer la grenaille de plomb, et je suis arrivé à un résultat qui a dépassé mes espérances. Je ne parlerai pas de tous les essais que j'ai faits. Tout corps dur en grains peut être employé quand on n'a que quelques bouteilles à rincer; mais il n'en est plus de même lorsqu'il s'agit de rincer quelques centaines de fioles, comme dans les hôpitaux civils et militaires, ou des milliers de bouteilles comme le font les tonneliers; il est alors nécessaire d'avoir un corps qui nettoie rapidement et qui soit assez dense pour tomber facilement quand on renverse les bouteilles l'une sur l'autre. J'ai rencontré toutes les qualités voulues dans la grenaille de fer fabriquée comme je vais l'indiquer.

J'ai fait couper des fils de fer en petits bouts de 4 à 5 millimètres, en prenant des fils de différents numéros. Les fils nos 16, 17 et 18 donnent une grenaille qui convient pour les fioles. J'ai employé pour les bouteilles une grenaille fournie par les nos 20 et 22; le n° 22 me paraît préférable. La grenaille de fer est je ne dirai pas égale mais supérieure à la grenaille de plomb comme moyen de rinçage. L'expérience en est faite et ne laisse rien à désirer. Depuis deux mois on nettoie les fioles avec de la grenaille de fer à la pharmacie de l'hôpital de la Charité, et les fioles sont nettoyées plus promptement et mieux qu'avec de la grenaille de plomb; et depuis un mois la grenaille n° 20 et n° 22 est employée par un tonnelier qui met chaque jour, en moyenne, cinq pièces de vin en bouteilles, et les résultats sont excellents. La grenaille de fer est d'un emploi facile et produit un nettoyage rapide et parfait.

La grenaille est attaquée par l'oxygène de l'air pendant le rinçage, mais le composé ferrugineux qui prend naissance ne s'attache pas, comme la céruse, aux parois des bouteilles, et il est facilement entraîné par les eaux de lavage. Quand bien même ce mode de nettoyage laisserait après lui un peu de fer oxydé, cela ne présenterait aucun inconvénient pour la santé.

Il reste en effet, dans les bouteilles, des traces de fer qui m'ont un instant préoccupé. Je me suis demandé si cette quantité de métal, si minime qu'elle soit, ne pourrait pas agir sur la couleur des vins. Les expériences nombreuses que j'ai faites avec différents vins rouges ne m'ont donné de modification apparente de couleur dans aucun cas; il n'en a pas été tout à fait de même de *certains vins blancs* dont la teinte a été légèrement modifiée; mais le changement de teinte a été toutefois si faible, que pour l'apprécier il a fallu comparer le vin expérimenté avec l'échantillon mis de côté avant l'expérience. Néanmoins il serait peut-être prudent d'employer, pour rincer les bouteilles destinées à mettre du vin blanc de qualité supérieure, de la grenaille d'étain, comme cela se fait, dans quelques fabriques, pour les bouteilles à vin de Champagne.

Si la grenaille de fer ne sert pas tous les jours, il est utile de la conserver dans une fiole pleine d'eau et bien bouchée. On pourrait, suivant le conseil de M. Dumas, ajouter à l'eau du carbonate de soude, de manière à avoir une solution alcaline qui retarde ou même empêche l'oxydation du fer.

Je ne puis terminer cette note sans insister de nouveau sur le danger que présente la grenaille de plomb. Plus j'étudie cette question, plus je suis convaincu qu'il y a urgence de prendre des mesures pour empêcher l'emploi de cette grenaille pour rincer les bouteilles, et j'insiste d'autant plus aujourd'hui que l'on pourra se procurer facilement de la grenaille de fer qui n'offre aucun danger, et qui est préférable, sous tous les rapports, comme moyen de nettoyage.

Beaucoup de personnes disent : « mais on n'entend pas parler d'empoisonnement occasionné par le vin en bouteilles.» Je répondrai : le danger n'en existe pas moins pour cela. La quantité de plomb qui se trouve dans le vin n'est pas telle qu'elle puisse produire un empoisonnement aigu; il s'agit ici d'un empoisonnement lent. Les troubles passagers que l'on peut éprouver n'ont jamais été attribués au plomb, par la raison que l'on ne se doutait pas de la présence de ce métal dans nos boissons alimentaires. Mais on sait que le plomb absorbé chaque jour, même en petite quantité, peut produire à la longue de grands désordres dans l'organisme et déterminer des affections graves. Les ouvriers qui travaillent dans les fabriques de céruse ne sont pas non plus exposés à un empoisonnement aigu; mais après des mois, et quelquefois des années, beaucoup sont atteints de maladies terribles, souvent mortelles, qui ont de tout temps attiré vivement l'attention des médecins.

Je serais heureux de voir les médecins étudier les maladies nombreuses qui attaquent plus particulièrement la population des villes, en prenant pour point de départ l'influence pernicieuse du plomb sur la santé. Je ne doute pas que l'on n'arrive par cette étude à des résultats importants et inattendus. Je crois qu'il faut rattacher à l'empoisonnement lent par le plomb un grand nombre de ces affections des organes de la digestion, désignées sous le nom de *dyspepsie*.

J'aurai atteint le but que je me suis proposé, en me livrant à ces recherches, si je réussis à faire disparaître une des causes les plus probables de quelques affections graves auxquelles nous sommes tous exposés.

Des moyens de découvrir le sucre de raisin, en présence de la dextrine, et des corps de la même famille.

Par M. C. Barfoed.

J'avais commencé, il y a déjà longtemps l'étude de la fermentescibilité de la dextrine, et j'avais entrepris à ce sujet des recherches qui ont été récemment publiées dans le *Journal für practische Chemie*, t. VI, 1872. Dans le cours de ce travail j'eus l'occasion de rechercher une méthode qui me permît de reconnaître d'une façon certaine si la dextrine employée était exempte de sucre de raisin. Il me fallait un réactif capable de déceler une petite quantité de sucre en présence d'une grande quantité de dextrine, et j'ai trouvé que la dissolution d'acétate de cuivre, mélangée d'un peu d'acide acétique libre, remplit ces conditions.

(*a*) Une dissolution de sucre de raisin abandonnée à la température ordinaire avec de l'acétate neutre de cuivre, donne un précipité rouge d'oxydule de cuivre, tandis qu'une dissolution de dextrine pure (1) se conserve plusieurs jours sans altération, à la même température, mais il ne faut pas chauffer, car il y aurait formation d'une petite quantité d'oxydule.

(*b*) La réduction de l'oxyde de cuivre se produit également très-vite lorsqu'on fait bouillir le sucre de raisin avec l'acétate neutre de cuivre, additionné d'un peu d'acide acétique libre ; la dextrine ne produit rien de semblable.

La solution de cuivre employée à cet effet ne doit cependant pas renfermer trop d'acide acétique, car, dans ce cas, elle ne serait pas non plus réduite par le sucre de raisin. La meilleure manière de la préparer sera donc la suivante : dissoudre 1 partie d'acétate neutre de cuivre cristallisé dans 15 parties d'eau et mélanger 200 centimètres cubes de cette solution avec 5 centimètres cubes d'acide acétique contenant 38 pour 100 d'acide anhydre. La dissolution contient alors environ 1 pour 100 d'acide libre.

Par les deux procédés que je viens d'indiquer, et surtout par le dernier, on découvrira sûrement une petite quantité de sucre de raisin en présence de la dextrine. Quant au mode d'opérer, il faudra ajouter quelques gouttes de dissolution cuprique, faire bouillir un instant de manière à ne pas chasser l'acide libre et, si la réaction ne se produit pas immédiatement, attendre quelques heures seulement; en décantant le liquide, on observera s'il s'est produit un dépôt. Si l'on abandonnait longtemps la liqueur à l'air, le précipité se réoxyderait et serait redissous par l'acide libre. Quant à la sensibilité de la réaction, voici les résultats obtenus : il y eut réduction lorsqu'on fit bouillir et qu'on laissa ensuite reposer pendant quinze minutes une dissolution de $0^{gr}.08$ dextrine et $0^{gr}.0008$ sucre de raisin dans un poids d'eau 20 fois aussi grand ; la réduction fut beaucoup plus facile pour une dissolution de $0^{gr}.05$ dextrine et $0^{gr}.00025$ sucre de raisin dans un poids d'eau 8 fois aussi grand ; enfin, avec une dissolution contenant $0^{gr}.01$ dextrine et $0^{gr}.0001$ sucre de raisin pour un poids d'eau quintuple, la réaction fut faible, mais encore sensible après ébullition et abandon au repos pendant une heure. On avait donc décelé 1 pour 100 de sucre de raisin dans la dextrine, lorsque les liqueurs se trouvaient au premier degré de concentration que nous avons indiqué, $^1/_2$ pour 100 dans

(1) Nous voulons dire absolument pure, car la dextrine préparée avec l'amidon et le malt contient, entre autres impuretés, de l'acide phosphorique et, quand elle n'en pas été débarrassée par un traitement spécial, elle donne toujours un léger trouble de phosphate de cuivre.

le second cas, $^1/_{10}$ pour 100 dans le troisième, les essais ayan été exécutés avec des quantités de matière variables de 5 à 10 centigrammes (1).

La dissolution de cuivre dont nous parlons et surtout la dissolution acide (*b*) peut servir à découvrir le sucre de raisin, en présence de la gomme et du sucre de canne, et même en présence du sucre de lait qui, par les autres méthodes, peut occasionner des difficultés et qui notamment présente tant d'analogie avec le sucre de raisin dans l'essai ordinaire par le cuivre. Ces trois matières présentent la même réaction que la dextrine; cependant, il ne faut pas que la dissolution du sucre de raisin soit trop concentrée, car dans ce cas la liqueur acide abandonnerait un peu d'oxydule de cuivre après ébullition. Du reste, les essais doivent être faits comme il a été dit plus haut.

La présente notice peut expliquer le désaccord des indications antérieures sur la réaction de l'acétate de cuivre en présence du sucre de canne et du sucre de lait. Baumann n'observa pas de réduction, tandis que Postel, Vogel et Büchner virent se former de l'oxydule; il faut tenir compte ici de l'acidité ou neutralité de la dissolution cuprique, ainsi que de la concentration de la dissolution du sucre de lait.

J'ai annoncé plus haut que les méthodes ordinairement employées pour vérifier la pureté de la dextrine et rechercher si elle ne contient pas de sucre de raisin, m'avaient paru insuffisantes; je n'ai pas pensé en excepter la méthode cuprique ordinairement employée. J'ai observé en effet que des dissolutions même très-étendues de dextrine, mélangées avec du sulfate de cuivre et de la soude, ou avec la liqueur de Fehling, précipitaient de l'oxydule de cuivre à la température ordinaire et beaucoup plus à chaud. A la vérité, la réaction du sucre de raisin est beaucoup plus sensible; toutefois, il peut arriver que l'on ait à essayer une dissolution de dextrine renfermant des traces de sucre de raisin. Il faudrait alors, pour éviter la réduction, par la dextrine elle-même, étendre les liqueurs et éviter de chauffer. On voit donc que la sensibilité de l'essai en serait singulièrement diminuée.

Pour plus de précision, je formulerai comme il suit le résultat de mes recherches sur ce sujet :

« Quand on mélange avec une dissolution de dextrine pure du sulfate de cuivre et de la soude, il se forme un liquide bleu limpide qui ne s'altère pas à la température ordinaire, s'il ne contient qu'une petite quantité de dextrine, 1 pour 100 par exemple; du reste, cette proportion varie avec la quantité des matières ajoutées. Si la liqueur est plus concentrée, elle commence au bout de quelques heures à abandonner de l'oxydule de cuivre, qui continue à se déposer pendant plusieurs jours jusqu'à ce qu'elle ait atteint un certain degré de dilution. Si l'on chauffe jusqu'à approcher de l'ébullition, le liquide, alors même qu'il se serait conservé sans se troubler à froid, forme immédiatement ou peu après un précipité jaune rouge ou rouge. Un mélange de dextrine et de liqueur de Fehling donne lieu à la même réduction, cependant celle-ci est plus rapide à froid comme à chaud, et elle a lieu dans une liqueur plus étendue; c'est ainsi qu'elle se produit très-nettement si l'on ajoute 6 à 8 gouttes de liqueur de Fehling à 5 centimètres cubes d'une dissolution ne contenant qu'un millième ou un dix-millième de dextrine. »

Je rapporterai une des séries d'essais qui m'ont conduit à ces conclusions. La dextrine employée avait été purifiée comme il a été dit dans le mémoire cité plus haut. La dissolution de sulfate de cuivre contenait de ce sel la même quantité que la liqueur de Fehling (34^{gr}.632 par litre); cette dernière venait d'être préparée par la méthode ordinaire. Tous les essais furent disposés simultanément et toutes les liqueurs conservées dans des vases remplis à moitié, bouchés, à la température ordinaire et à l'abri de la lumière. Quand il s'était produit une réduction, le liquide était décanté puis remis en place.

---

(1) Les liqueurs essayées avaient été, comme bien on pense, empruntées à des dissolutions semblables faites avec plus de matières.

I. — **Dissolution de 1 partie de dextrine dans 15 parties d'eau.**

a. 5 centimètres cubes dissolution + 40 gouttes sulfate de cuivre + 40 gouttes de soude (1.1).

Au bout de	24	heures,	réduction.....	Très-sensible.
—	48	—	—	Sensible.
—	72	—	—	Assez sensible.
—	96	—	—	Manifeste.
—	144	—	—	Très-faible.
—	168	—	—	A peine visible.

b. 5 centimètres cubes dissolution + 40 gouttes liqueur de Fehling.

Au bout de	24	heures,	réduction.....	Très-forte.
—	48	—	—	Forte.
—	72	—	—	Assez forte.
—	96	—	—	Assez sensible.
—	144	—	—	Faible.
—	168	—	—	Excessivement faible.

II. — **Dissolution de 1 partie de dextrine dans 30 parties d'eau.**

c. 5 centimètres cubes dissolution + 20 gouttes sulfate de cuivre + 20 gouttes soude.

Au bout de	24	heures,	réduction.....	Évidente.
—	48	—	—	—
—	72	—	—	Faible.
—	96	—	—	Excessivement faible.
—	144	—	—	A peu près insignifiante.
—	168	—	—	Nulle.

d. 5 centimètres cubes dissolution + 20 gouttes liqueur de Fehling.

Au bout de	24	heures,	réduction.....	Forte.
—	48	—	—	Assez forte.
—	72	—	—	—
—	96	—	—	Faible.
—	144	—	—	Excessivement faible.
—	168	—	—	Nulle.

III. — **Dissolution de 1 partie de dextrine dans 60 parties d'eau.**

e. 5 centimètres cubes dissolution + 10 gouttes sulfate de cuivre + 10 gouttes de soude.

Au bout de	24	heures,	réduction.....	Très-faible.
—	48	—	—	Nulle.
—	72	—	—	Excessivement faible.
—	96	—	—	— —
—	144	—	—	Nulle.
—	168	—	—	—

f. 5 centimètres cubes dissolution + 10 gouttes liqueur de Fehling.

Au bout de	24	heures,	réduction.....	Évidente.
—	48	—	—	—
—	72	—	—	Faible.
—	96	—	—	—
—	144	—	—	Presque insignifiante.
—	168	—	—	Nulle.

IV. — **Dissolution de 1 partie de dextrine dans 120 parties d'eau.**

g. 5 centimètres cubes dissolution + 5 gouttes sulfate de cuivre + 5 gouttes soude.

Au bout de	24	heures,	réduction.....	Nulle.
—	48	—	—	—
—	72	—	—	—
—	96	—	—	—
—	144	—	—	—
—	168	—	—	—

h. 5 centimètres cubes dissolution + 5 gouttes liqueur Fehling.

Au bout de	24	heures,	réduction.....	Évidente.
—	48	—	—	Très-faible.
—	72	—	—	Excessivement faible.
—	96	—	—	Nulle.
—	144	—	—	—
—	168	—	—	—

Tous les mélanges étaient encore colorés au bout de 168 heures : *a*, *c*, *e* et *g* étaient bleus, *b*, *d*, *f*, *h* verdâtres.

Copenhague, janvier 1873.

COMPTES-RENDUS

DES

MÉMOIRES PUBLIÉS DANS LE BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE BERLIN

Par Frédéric Reverdin.

Transformation de l'acide β benzoylbenzoïque en anthraquinone.

Par MM. Arno Behr et W.-A. Van Dorp.

Les auteurs ont montré, il y a quelque temps, qu'on peut transformer le β-benzyltoluène et le β-tolylphénylkétone en anthracène et anthraquinone, et que les composés correspondants de la série para ne jouissent pas de cette propriété ; c'est ce qui les a engagés à étendre leurs observations aux deux acides benzoylbenzoïques.

L'acide β-benzoylbenzoïque donne seul de l'anthraquinone lorsqu'on lui enlève 1 molécule d'eau.

$$\underbrace{C^6H^4.H\left\{\begin{matrix}-COOH-\\-CH-\end{matrix}\right\}C^6H^4}_{\text{Acide benzoylbenzoïque.}} = H^2O + \underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}-CO-\\-CO-\end{matrix}\right\}C^6H^4}_{\text{Anthraquinone.}}$$

Cette réaction s'effectue en distillant un mélange de 2 parties d'acide phosphorique anhydre P^2O^5 et de 1 partie d'acide β-benzoylbenzoïque.

Le produit de la distillation est de l'anthraquinone pure ; on en obtient une plus grande quantité en chauffant le mélange pendant quelques heures à 200 degrés et en retirant l'anthraquinone du produit de la réaction au moyen de la benzine. Les auteurs ont obtenu ainsi 26 pour 100 de la quantité théorique d'anthraquinone.

L'acide parabenzoylbenzoïque traité de la même manière ne donne pas d'anthraquinone.

On obtient enfin de petites quantités d'anthraquinone par la distillation de l'acide benzoïque avec l'acide phosphorique anhydre ; il se forme probablement, en premier lieu, de l'acide β-benzoylbenzoïque :

$$\underbrace{2(C^6H^5.COOH)}_{\text{Acide benzoïque.}} = \underbrace{C^6H^5.CO.C^6H^4COOH}_{\text{Acide β-benzoylbenzoïque.}} + H^2O;$$

lequel se transforme, à son tour, en anthraquinone par la perte de 1 molécule d'eau.

La synthèse de l'anthraquinone, au moyen de l'acide β-benzylbenzoïque, vient donner une preuve à l'appui de l'hypothèse de MM. Zincke et Fittig, d'après lesquels l'anthraquinone aurait la composition d'un dikétone.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 578 et suiv.)

Sur l'oxéthène toluidine.

Par M. Eugène Demole.

L'auteur a décrit précédemment (1) l'oxéthène aniline.

(1) Voir *Moniteur scientifique*, 1873, p. 928.

L'oxéthène toluidine, qui fait le sujet de ce mémoire, s'obtient en portant dans un matras molécules égales d'oxyde d'éthylène et de paratoluidine : le matras ayant été fermé par un simple bouchon, la combinaison s'effectue à la température ordinaire en quelques jours.

Le produit de la réaction ayant été soumis à la distillation, l'auteur a pu en séparer l'oxéthène toluidine, la dioxéthène toluidine et enfin un produit de déshydratation de l'oxéthène toluidine.

L'oxéthène toluidine $C^9H^{15}NO$ bout à 286 - 288 degrés ; elle cristallise par refroidissement en houppes blanches, serrées, qui fondent à 37 degrés.

Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzol et même dans l'eau. C'est une base très-énergique qui s'unit aux amides avec dégagement de chaleur sous formes des sels qui sont la plupart solubles dans l'eau.

Elle forme avec l'acide chlorhydrique et le chlorure de platine un sel double correspondant à la formule :

$$2(C^9H^{15}NO.HCl)PtCl^4.$$

Le chloroplatinate d'oxéthène toluidine est beaucoup plus stable que le sel correspondant d'oxéthène aniline ; il est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, l'éther et le benzol. Il fond à 147 - 148 degrés en se décomposant.

Oxalate neutre d'oxéthène toluidine $C^2H^2O^4\,2(C^9H^{15}NO)$. — Ce composé, qui cristallise dans l'alcool chaud en houppes blanches, s'obtient en ajoutant à la base une solution concentrée d'acide oxalique dans l'eau. Ce sel est fort soluble dans l'eau et moins dans l'alcool froid ; il fond à 121 - 122 degrés.

Lorsqu'on maintient longtemps l'oxalate d'oxéthène toluidine à sa température de fusion, il subit une décomposition ; il se dégage de l'eau, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, tandis que la masse devient brune et ne cristallise plus par le refroidissement.

Cette décomposition donne lieu à la régénération d'une portion de la base primitive et à la formation d'un produit de déshydratation de cette base.

Le sulfate d'oxéthène toluidine $C^9H^{15}NOH^2SO^4$ s'obtient en additionnant la base d'un excès d'acide sulfurique dilué et en laissant reposer le mélange ; il se sépare, au bout de plusieurs jours des prismes incolores transparents et pouvant atteindre une certaine grosseur. Ces cristaux fondent à 110-111 degrés ; leur solution aqueuse possède une réaction très-acide ; le sulfate d'oxéthène toluidine est peu soluble dans l'alcool.

Action de l'iodure de méthyle sur l'oxéthène toluidine. — C'est dans le but de s'assurer que l'oxéthène toluidine renferme encore 1 atome d'hydrogène substituable par un radical alcoolique que l'auteur a chauffé dans un tube fermé molécules égales d'oxéthène toluidine et d'iodure de méthyle.

En chauffant à 50 - 75 degrés, pendant six heures, le mélange indiqué, et en lui faisant subir les traitements ordinaires, on obtient une base qui distille vers 290 - 300 degrés, possédant une odeur très-agréable et une saveur d'une extrême amertume.

Cette base, qui paraît plus fluide que la base primaire, ne cristallise pas ; elle est peu soluble dans l'eau, passablement soluble dans l'alcool et l'éther. Ses sels sont plus solubles que ceux de l'oxéthène toluidine.

Cette base, qui n'est autre que la méthyle oxéthène toluidine, correspond à la formule :

$$\begin{matrix} CH^2OH \\ CH^2N(CH^3).C^7H^7 \end{matrix}$$

et fournit, avec l'acide chlorhydrique et le chlorure de platine, le chloroplatinate de méthyle oxéthène toluidine :

$$2\left(\begin{matrix} CH^2OH \\ CH^2N.CH^3.C^7H^7 \end{matrix}\right\}HCl\Big)PtCl^4$$

Action de l'iodure de méthyle sur la méthyloxéthène toluidine. — La méthyloxéthène toluidine, traitée par l'iodure de méthyle, donne de l'iodure de diméthyltollyloxéthène toluidine, ce qui prouve que la base en question est une base tertiaire.

La réaction ne s'effectue complétement qu'à 100 degrés et en tubes scellés. Le produit de la réaction, traité par l'oxyde d'argent humide, donne une base énergique, ayant attiré déjà l'acide carbonique de l'air et faisant effervescence avec les acides.

Cette base possède une saveur très-alcaline et s'unit aux acides avec la plus grande facilité.

L'auteur a préparé au moyen de cette base le chloroplatinate de diméthyltollyloxéthènammonium et le chloraurate correspondant :

$$C^{22}H^{36}N^2O^2PtCl^6$$

et

$$C^{11}H^{18}NO.ClAuCl^3.$$

Ces deux sels cristallisent facilement ; le premier, en mamelons rouges, rubis, d'un éclat très-brillant ; le second, en houppes soyeuses, jaune d'or, et très-fragiles.

Dioxéthène toluidine. — Lorsqu'on distille la première base oxéthène toluidine et après que cette base a distillé, on recueille, entre 340 - 350 degrés, un liquide extrêmement visqueux, que l'auteur a essayé de purifier par distillation. Il a ainsi obtenu une base correspondant à la dioxéthène toluidine et possèdant la formule :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4.OH \\ C^2H^4.OH \\ C^7H^7 \end{matrix}\right\} N$$

Cette base se présente sous la forme d'un sirop très-épais ; elle brunit à l'air ; elle est moins soluble dans l'alcool que l'oxéthène toluidine et très-soluble dans l'éther. Elle se dissout dans les acides avec dégagement de chaleur pour former des sels qui paraissent fort solubles dans l'eau.

L'auteur a préparé le chloroplatinate de dioxéthène toluidine $2(C^{11}H^{17}NO^2.HCl)PtCl^4$, qui se présente sous la forme de paillettes brillantes, solubles dans l'alcool et fondant en se décomposant à 147 - 148 degrés.

Produit de déshydratation de l'oxéthène toluidine. — Outre les composés dont il vient d'être parlé, il passe encore, lorsqu'on distille la première base, un corps cristallisant par le refroidissement.

Ce composé distille au-dessus de 340 degrés et fond à 172 - 180 degrés.

Soumise à la cristallisation fractionnée, cette substance donne deux produits dont l'un, très-peu soluble dans l'alcool, fond à 189 - 190 degrés, et l'autre, beaucoup plus soluble, à 155 - 160 degrés.

Ce dernier corps n'a pu être obtenu en quantité suffisante pour être soumis à l'analyse ; il possède un caractère basique très-prononcé. Le premier n'est autre que de l'oxéthène toluidine, moins 1 molécule d'eau. Ce même corps prend naissance lors de la distillation de l'oxalate neutre d'oxéthène toluidine.

M. Würtz, en faisant réagir la chlorhydrine du glycol sur la toluidine à une température assez élevée, a obtenu un composé identique en tous points au produit de déshydratation de l'oxéthène toluidine, et lui a attribué la formule de la vinyltoluidine :

$$\left.\begin{matrix} C^7H^7 \\ C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right\} N,$$

soit d'une base secondaire.

L'auteur, d'après les considérations qui vont suivre, ne peut admettre l'hypothèse de M. Würtz. En effet, lorsqu'on fait agir l'iodure de méthyle sur le composé en question, on obtient un corps possédant la formule de l'iodure de méthyldiéthylèneditolyldiammonium :

$$\left.\begin{matrix} 2(C^7H^7) \\ 2(C^2H^4) \end{matrix}\right\} N^2.CH^3I.$$

Cet ammonium, traité par l'oxyde d'argent humide, se décompose en donnant naissance à une base puissante et à de l'iodure d'argent.

L'auteur rappelle que M. Hofmann a obtenu, en faisant agir le bromure d'éthylène sur l'aniline, une base possédant la formule C^8H^9N, laquelle, traitée par l'iodure de méthyle, donne :

$$\left.\begin{matrix} 2(C^6H^5) \\ 2(C^2H^4) \end{matrix}\right\} N^2.CH^3I,$$

c'est-à-dire un homologue inférieur de l'iodure dont il vient d'être fait mention.

Ces considérations permettent à l'auteur d'affirmer que la vinyltoluidine de M. Würtz est une base tertiaire, possédant la formule de constitution :

$$\left.\begin{matrix}2\,(C^2H^4)\\2\,(C^7H^7)\end{matrix}\right\}N^2$$

ou

$$\begin{matrix}&&C^7H^7&&\\CH^2&-&N&-&CH^2\\CH^2&-&N&-&CH^2\\&&C^7H^7&&\end{matrix}$$

Il résulte de ces recherches que l'oxéthène toluidine possède la formule de constitution :

$$\begin{matrix}CH^2.OH\\CH^2.NH.C^7H^7\end{matrix}$$

c'est-à-dire que le radical :

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\NH^1\end{matrix}\right.$$

remplace un groupe hydroxyle du glycol.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 635 et suiv.)

LEÇONS SUR LA FABRICATION DE LA BIÈRE

CONSIDÉRÉE

AU POINT DE VUE CHIMIQUE (1).

Faites à la Société des arts, de Londres, par le docteur J. Graham.

III.

En étudiant dernièrement l'opération du maltage, j'ai fait remarquer que la décomposition des corps albuminoïdes dans le malt entraînait la destruction de la structure moléculaire de la matière amylacée du grain, et donnait lieu à de notables changements. Ainsi, l'amidon insoluble était converti en dextrine soluble, et la germination s'opérait avec production d'acide carbonique et de chaleur. J'ai dit aussi que l'action se produisait bien plus énergiquement par une température élevée, et qu'il y avait tout lieu de penser que le procédé anglais, qui consiste à sécher le malt, encore saturé d'humidité, pendant deux, trois, quatre et même cinq jours à une température de plus de 37°.77 centigrades, était certainement nuisible. A ce propos, je donnerai quelques explications sur l'usage que l'on fait des deux planchers dans une étuve ou touraille, et ferai disparaître les incertitudes que j'aurais pu laisser dans les esprits à ce sujet. Il ne faut pas croire que la vapeur d'eau qui se dégage du plancher inférieur monte jusqu'au plancher supérieur et vienne, par ses interstices, se mettre en contact avec le malt qu'il supporte, ce serait une grave erreur. Les Allemands prennent des précautions spéciales pour empêcher cette communication ; ils ne laissent pas arriver jusqu'au malt les produits de la combustion du charbon de terre ou du coke, mais ils se servent de ces combustibles pour opérer l'échauffement d'un courant d'air qui fournit la chaleur nécessaire pour le séchage du malt sur les deux planchers. L'air chaud, après avoir séché le malt sur le plancher inférieur, est expulsé extérieurement et ne vient pas en contact avec le malt du plancher supérieur. Le malt est d'abord étendu sur le plancher supérieur de l'étuve, et lorsqu'il a été séché jusqu'à un certain point, on le fait passer sur le plancher inférieur où la température est de 74 à 77° centigrades. Sans parler des substances empyreumatiques d'une très-grande importance qui se produisent dans le séchage à l'étuve, il ne faut pas oublier que l'objet principal du maltage est de former ces corps albuminoïdes particuliers que nous

(1) Voir le *Moniteur scientifique*, livr. 390, p. 531-538, et livr. 391, p. 618-626.

avons groupés sous le nom de diastase. Ce terme, avons-nous dit, peut très-bien convenir pour indiquer la matière albuminoïde du malt, mais cette matière n'est pas spéciale à celui-ci, car elle existe dans d'autres produits animaux et végétaux.

Au maltage succède l'opération du brassage basée sur l'action de ces corps albuminoïdes qui ont été produits dans la germination. Avant d'aller plus loin, je suis conduit à faire remarquer la différence très-importante qui existe entre ce qu'on appelle le moût de raisin et le moût de bière. Le premier, ou jus du fruit de la vigne, fermente spontanément, et, pour cela, il est abandonné à lui-même; il n'est ni bouilli, ni cuit, ni traité avec une substance quelconque, et produit naturellement le vin. Il en est autrement du moût de bière, car ce moût diffère de celui du raisin en ce qu'il contient une substance gommeuse et tenace, plus une assez grande quantité de matière albumineuse. Par suite, la même différence se montrera dans les deux liquides produits, c'est-à-dire entre le vin et la bière. Ces deux boissons sont toutes les deux alcooliques, elles proviennent toutes les deux du sucre et contiennent des acides, y compris l'acide carbonique (car je comprends dans cette catégorie de liquides les vins mousseux), et cependant le vin diffère de la bière d'une façon marquée, car il ne contient pas de gomme ou dextrine, et s'est débarrassé, pendant la fermentation d'une grande partie, et même de la totalité de sa matière albumineuse. Cette opération si importante du brassage effectuée par les fabricants de bière repose sur la propriété, que possède la matière soluble, appelée diastase, d'agir sur l'amidon sous l'influence de l'humidité et de la chaleur. En général, cette diastase a le pouvoir de transformer une quantité de matière égale à 12,000 fois son propre poids, mais cet effet dépend naturellement de la température sous laquelle elle agit et de l'énergie qu'elle possède. Les théories qui ont été avancées à diverses époques pour déterminer l'action de la diastase sur l'amidon sont excessivement nombreuses. Suivant la première de toutes, celle de Mülder, — auteur fort recommandable par les recherches qu'il a faites il y a quelques années relativement à la chimie de la brasserie, — il est supposé que l'action de cette matière albuminoïde soluble a pour effet de transformer d'abord l'amidon en dextrine, et puis de convertir en sucre une certaine partie de cette dextrine déjà formée. Dans ces derniers temps, le chimiste allemand Schwarzer a soutenu à peu de chose près la même opinion, à savoir : que la dextrine est la substance formée avant toutes les autres, et qu'elle est ensuite convertie en sucre. Cet auteur constate, en outre, qu'à des températures au-dessous de 74 à 77° centigrades la glucose est à la dextrine dans le rapport de 1 à 3; tandis qu'au dessous de 60 degrés de chaleur, les deux produits sont dans la même proportion, c'est-à-dire qu'une partie de glucose correspond à une partie de dextrine. D'autre part, Musculus, traitant le même sujet, a conclu de ses recherches que trois parties d'amidon, ayant subi l'action complète de la diastase, produisent deux parties de dextrine et une de sucre, c'est-à-dire, dans un langage plus chimique, que l'on obtient de trois molécules d'amidon deux molécules de dextrine et une de sucre. Dans le courant de l'année dernière, j'ai le regret de ne l'avoir appris que depuis fort peu de temps, M. Sullivan, l'habile ingénieur de MM. Bass et Comp., a étudié ce sujet à un point de vue qui lui est propre, et a prétendu qu'il n'y avait aucune formation de dextrine et de sucre; il a affirmé, en d'autres termes, que l'assertion des chimistes, relativement à une plus ou moins grande proportion de dextrine et de glucose, est complétement erronée. J'aurai l'occasion de montrer prochainement si les résultats des expériences que je poursuis depuis deux ou trois mois concordent soit avec la manière de voir de ce dernier auteur, soit avec celle de Schwarzer ou Musculus. Cette matière albuminoïde soluble, qui est un agent énergique dans tous ces cas, se sépare du malt au moyen d'une longue digestion, en plus grande quantité à de basses qu'à de hautes températures; et la température qui pratiquement convient le mieux pour que la solution soit parfaite doit avoir pour limites 37°.77 et 60° centigrades. D'un autre côté, nous verrons que la température doit être plus élevée pour que cette même substance jouisse de la plénitude de son action pour convertir le produit soluble formé, — peu importe le nom qu'on lui donne, — en un liquide plus riche en matière sucrée.

Je dois faire observer qu'à des températures basses la dextrine se produit positivement en même temps que le sucre et dans les mêmes proportions, et qu'on obtient des quantités de sucre d'autant plus considérables que la température s'élève graduellement; jusqu'à ce qu'on

arrive enfin à un point où cette action n'a plus d'effet sur la dextrine. Mais, avant d'examiner tous ces détails théoriques, je décrirai brièvement les méthodes qui ont été adoptées par les praticiens dans l'opération du brassage, tant en Angleterre qu'à l'étranger.

Commençons par le système anglais dans lequel on emploie l'infusion, tandis que sur le continent — au moins en Bavière — on pratique en général les méthodes par décoction, cuisson ou ébullition. Nous examinerons tous ces procédés et verrons en quoi ils diffèrent entre eux. Dans le système que nous allons étudier le premier, on concasse d'abord le malt; or, comme j'ai souvent observé que le malt ne sort pas toujours parfaitement écrasé des cylindres, qui laissent échapper des grains entiers, je préfère, avec les Allemands et quelques brasseurs anglais, que le malt soit un peu plus broyé, et réduit en une poudre, non pas essentiellement fine, mais qui le soit assez pour assurer la solution parfaite des éléments qui sont renfermés dans le produit. Le malt ainsi préparé, on le fait passer à travers une trémie dans la cuve-matière (*mash-tun*). D'après l'ancien procédé, on versait le malt dans la cuve-matière préalablement garnie d'eau; mais, suivant une méthode plus récente, on le met d'abord en contact avec de l'eau chauffée à une température dont le degré est apprécié par le brasseur, et on le verse ensuite avec cette eau dans la cuve. Les appareils de brassage affectent un grand nombre de formes, et nous citerons entre autres ceux de Steel, qui nous paraissent très-bien construits et donnent certainement des résultats excellents. Après avoir parfaitement mélangé le malt avec la liqueur bouillante, on laisse reposer le tout dans la cuve-matière à une température en rapport avec les vues particulières du brasseur relativement au brassage. Quant à la chaleur du liquide qui est mêlé au malt, elle varie entre 71 et 80° centigrades, et peut être portée plus haut dans certains cas. On voit que les divers degrés de température dépendent de plusieurs conditions : d'abord, de la quantité de radiation qui peut être produite par la cuve elle-même; secondement, de la chaleur spécifique du malt employé, et qui varie suivant les malts; et troisièmement, de la sorte particulière d'*ale* que l'on veut fabriquer. Pour de l'*ale* forte, l'eau doit être moins chaude que pour de l'*ale* faible. Enfin, nous aurons à examiner si la production de l'extrait se fait mieux avec un mélange épais qu'avec un mélange clair.

Le système anglais, ainsi que je l'ai déjà dit, est surtout basé sur l'emploi initial de l'eau à une température assez élevée : c'est le point qui caractérise cette méthode d'infusion. J'ai ici un tableau qui montre l'action, après trois heures, de l'eau employée à une température qui, au moment où le malt est tombé dans la cuve-matière, s'élevait à 65°.55, 71°.11, 76°.66 et 79°.44 centigrades. Quand la température de l'eau dans la cuve-matière est arrivée au point de s'élever en moyenne, après avoir combiné sa chaleur avec celle du malt, à 65°.55 centigrades, un examen soigneux du résultat fait voir que 100 parties en poids de malt donnent 69.5 d'extrait et 23.16 de drèche ou matière insoluble; — la drèche a été séchée à la température de 130° centigrades — : il y a 30.5 de sucre de raisin ou glucose, et 34.1 de dextrine ou gomme. Lorsque l'eau employée est à une température assez élevée pour que la chaleur initiale du brassage soit de 71°.11 centigrades, on remarque que la quantité de glucose ou sucre de raisin est tombée à 29.4, et que celle de la dextrine a légèrement augmenté. Il faut dire, toutefois, qu'on trouve dans cette dextrine une petite proportion d'amidon, — il n'y a pas absolument que de la dextrine. Si, poussant l'expérience plus loin et la portant à l'extrême, ce qu'il faut toujours faire pour connaître la véritable portée des diverses déterminations, on élève la température jusqu'à 76°.66 centigrades dans la cuve, on constate que la glucose est réduite à 20°.79, tandis que la dextrine et l'amidon soluble donnent ensemble 41°.13. On arrive enfin en exagérant, encore cette température, — ce qui ne se fait nulle part, j'en suis bien convaincu — à n'avoir plus que 15 $^1/_2$ de sucre.

Procédé anglais d'infusion à une haute température initiale.

	60 degrés centigrades.	65°.55 centigrades.	71°.11 centigrades.	76°.66 centigrades.	79°.44 centigrades.
	—	—	—	—	—
Poids de l'extrait pour 100.	70.00	69.75	69.00	67.25	.....
Drèche..... —	22.28	23.65	23.96	24.39	.....
Glucose..... —	33.35	30.50	29.41	20.79	15.62
Dextrine..... —	32.50	34.11	34.33	.....	.....
Amidon soluble.. —	Néant.	Trace.	Petite quantité.	41.13	.....

On voit donc que plus on élève la température et moins il y a de sucre dans l'extrait, et plus il y reste d'amidon non converti.

Après que cette infusion a été continuée pendant deux heures et demie ou trois heures, suivant les cas, on soutire l'extrait qui, si la température n'a pas été trop élevée à l'origine, sera assez clair. Cette température particulière est appelée, dans le langage technique, chaleur de soutirage ou de coulée (*tap heat*), et les brasseurs parlent tous de leurs *tap heats* et y attachent une très-grande importance.

Un brasseur très-capable, avec qui je conversais dernièrement, s'exprimait ainsi : « Vous pouvez avoir votre théorie à ce sujet ; je ne discute pas, mais tout ce que je puis vous dire, c'est que si vous n'avez pas une température de coulée (*tap heat*) de 65 à 67 degrés, vous n'obtiendrez jamais de bonne bière. » Sans doute, il se peut qu'il eût parfaitement raison, d'après sa propre expérience, mais celle-ci était entièrement basée sur les qualités particulières de son malt, aussi bien que sur la nature de sa brasserie et de sa cuve-matière. Cette règle empirique n'est donc que de très-peu de valeur pour les brasseurs en général, et la température (*tap heat*) de 65 à 67 degrés peut être bonne pour un brassin particulier et mauvaise pour un autre.

Après le soutirage, on procède à l'étendage ou lavage qui a pour but d'enlever le moût qui adhère à la drèche insoluble. Cette opération s'exécute au moyen d'eau chaude, et toute la question est de savoir quel degré de chaleur doit avoir l'eau de ce lessivage. Si vous soutirez votre moût à une température de 62°.77 à 68°.33, votre eau de lavage ne doit pas avoir plus de 76°.66. Et pourquoi cette température, me dira-t-on? Je ne saurais le dire exactement, j'étais porté à croire, il y a quelque temps, que c'était en partie à cause de l'action d'une haute température sur la cellulose elle-même, mais je ne puis le garantir. C'est plus probablement à cause de l'action de l'eau à une température élevée sur la portion d'amidon insoluble qui est restée après la digestion précédente. En effet, si vous employez la solution aqueuse ou alcoolique d'iode, vous observerez les faits suivants, non pas avec toutes les sortes de malt, mais avec le plus grand nombre. Après le soutirage du premier extrait, la solution d'iode n'y révèlera aucune trace d'amidon ; mais si vous faites votre lessivage à une température entre 80 et 82 degrés, elle vous donnera dans l'eau de ce premier lavage une réaction bleue qui indique la présence de la matière amylacée. Toutefois, cette réaction peut aussi indiquer la présence de la cellulose désagrégée. Je vous ai montré, en effet, dans ma première leçon, que la cellulose ou fibre ligneuse, excessivement divisée et dans de certaines conditions, produisait avec l'iode la même réaction que l'amidon soluble ou insoluble, c'est-à-dire une teinte légèrement bleue. Mais si vous avez soin de ne pas employer pour votre lavage de l'eau trop chaude, — pas au-dessus de 76°.66, — vous n'aurez à craindre, dans le cas où cette théorie serait vraie, ni la cellulose désagrégée, ni l'extrait d'amidon qui a pu échapper à l'action de la diastase. Ce procédé de lavage est poussé plus ou moins loin, suivant les diverses brasseries ; on va quelquefois jusqu'au point d'obtenir du moût excessivement faible, qui ne contient que 4, 5 ou 6 livres d'extrait par baril. On n'emploie pas d'abord ce moût étendu pour la fabrication de la bière, on ne le mélange pas généralement avec le moût précédent, mais on le fait passer à l'aide d'une pompe dans la chaudière où il sert pour une opération subséquente. Or, ce *moût de retour* (*return wort*), comme on l'appelle, est très-sujet à se décomposer et à s'aigrir par suite de la production de l'acide lactique, en particulier, et de plusieurs autres acides probablement. Pour prévenir l'acidité de ce moût, il est convenable de le conserver à une température d'au moins 87°.77, et d'y ajouter de temps en temps, s'il y a lieu de craindre sa décomposition, une petite quantité de bisulfite de chaux. Il doit être maintenu constamment, nuit et jour, jusqu'au moment de son emploi, à cette température de 87°.77 ; car si celle-ci venait à descendre seulement à 65°.55, l'acidification ne tarderait pas à se produire.

Le moût obtenu ne contient pas seulement du sucre et de la dextrine, mais aussi de la matière albuminoïde dont la proportion plus ou moins grande tient à deux ou trois conditions. Elle dépend, en premier lieu, de la nature de l'orge que l'on a employée d'abord pour faire le malt ; car si cette orge, par exemple, provient du nord de l'Angleterre ou de l'Écosse, ou si elle a poussé sur un terrain fort, il est certain qu'elle contiendra beaucoup plus de matière

albuminoïde que si elle avait poussé sur un sol chaud, léger. A ce propos, je ferai remarquer que les brasseurs se trompent parfois en se servant du saccharimètre pour juger de la qualité ou de la force de leur moût, car la matière albuminoïde soluble tient l'instrument à l'état flottant, aussi bien que le sucre et la dextrine. En second lieu, la proportion de cette matière albuminoïde dans le moût varie suivant le procédé de maltage qui a été suivi et suivant la nature de l'eau qui a été employée.

Avant de passer à l'étude de la méthode de brassage allemande, il est bon de présenter quelques considérations sur l'eau que l'on emploie. Une division pratique et très-convenable des diverses sortes de matières qui se trouvent en dissolution dans l'eau naturelle est la suivante :

Premièrement, si l'on prend une bouteille d'eau et si l'on fait bouillir cette eau pendant un temps assez long, en ayant soin d'y ajouter de l'eau distillée, de manière à conserver son volume du point de départ, on voit que le liquide déposera de la craie et quelquefois du peroxyde de fer, à la condition que la craie soit dissoute dans l'acide carbonique.

Plusieurs eaux, sinon toutes, déposent du carbonate de chaux ou craie par l'ébullition, même quand celle-ci n'a pas réduit d'une manière notable le volume du liquide. Si l'on prend donc une petite quantité d'eau, et si, après l'avoir soumise à l'ébullition de la manière indiquée, on filtre et l'on pèse le précipité, on aura la quantité totale par litre ou demi-litre de la craie dissoute dans cette eau. D'autre part, prenez la liqueur filtrée, faites-la évaporer jusqu'à siccité et digérer ensuite dans l'alcool, celui-ci dissoudra un certain nombre de sels très-solubles et laissera intacts quelques sels insolubles. Les sels qui ne se dissolvent pas dans l'alcool sont : le sulfate de chaux ou gypse, matière la plus importante, et la silice ou acide silicique. Si l'on filtre de nouveau, on obtient le poids du sulfate de chaux et de la silice. Restent enfin les sels solubles que l'alcool a dissous. Évaporez cet alcool et chauffez dans un vase de platine jusqu'à la température de 110 à 120° centigrades, et vous obtiendrez tous les sels solubles. Les principaux sont d'abord des chlorures, — chlorures de sodium, de potassium, de magnésium et de calcium ; viennent ensuite les sulfates de ces mêmes substances : soude, potasse et magnésie ; et puis enfin des nitrates, quelquefois en grande quantité, si l'eau provient d'une source douteuse, par exemple, d'une région crayeuse. En règle générale, on trouve avec ces nitrates une légère proportion de sels ammoniacaux, et quelquefois aussi de la matière organique albuminoïde. Cette dernière substance est celle à laquelle j'attache une importance spéciale. La présence seule d'un peu d'acide nitrique n'a pas de grands inconvénients dans les opérations du brassage et de la fermentation ; mais celle de la matière organique albuminoïde, matière organique putride peut-être, a une influence sérieuse sur l'avenir de la fabrication.

Un moyen simple et élémentaire de reconnaître si l'eau contient quelque impureté organique de ce genre consiste dans l'emploi de ce qu'on appelle le liquide de Condy, c'est-à-dire du permanganate de potasse. Si l'on verse une certaine quantité de ce liquide dans de l'eau impure, on remarque que la belle nuance caméléon du permanganate est détruite, et qu'il se produit de l'oxyde brun de manganèse. La solution que nous conseillons d'employer et qui est très-commode se compose de la manière suivante : il suffit de faire dissoudre, par litre d'eau, 0^{gr}.3955 de permanganate potassique. La matière organique qui se trouve dans l'eau est ainsi brûlée par l'oxygène qui se sépare du permanganate. Il peut arriver que l'eau d'un puits reçoive des impuretés par suite d'infiltrations ou de toute autre cause, et qu'il ne soit pas possible à un brasseur d'arrêter ses opérations commencées ; il faut donc trouver un expédient temporaire pour se débarrasser du danger très-considérable que peut faire courir à la fabrication la présence de la matière organique putride. Pour cela, il faut se procurer une source d'oxygène bien moins chère que le permanganate, et cette source est fournie par le chlorure de chaux. Si l'on prend une petite quantité de chlorure de chaux, 65 centigrammes par baril, et si l'on fait bouillir le tout ensemble, l'oxygène du chlorure opérera une réaction semblable à celle du permanganate et brûlera la matière organique. On pourrait me dire qu'il restera un peu de chlorure de chaux, qu'il suffirait de 35 à 45 centigrammes de cette substance pour produire l'effet demandé dans le baril, et que 20 ou 30 centigrammes de plus pourraient être dangereux. Je répondrai à cela qu'il est très-facile de résoudre la difficulté. Après avoir fait

bouillir pendant une demi-heure, il suffira de jeter dans le baril autant de bisulfite de chaux qu'on y a mis de chlorure, et ce bisulfite sera oxydé, s'il reste encore du chlore, et formera du sulfate de chaux. Par ce moyen, on obtient du chlorure de calcium et du gypse, deux éléments excellents et très-utiles dans l'eau. Je cite ce moyen comme un expédient temporaire parce que le brasseur, dès qu'il le pourra, fera bien d'examiner son puits, de reconnaître les conditions des terrains environnants et de se débarrasser des sources d'impuretés organiques.

Il existe parmi les brasseurs d'Europe une divergence remarquable d'opinions relativement à l'influence de ces chlorures de calcium, de potassium, de magnésium, de chaux, aussi bien que des sulfates de ces corps. Si vous interrogez un habile brasseur allemand, il vous dira que, pour lui, tous ces sels minéraux sont détestables; mais si vous faites la même question à un brasseur de Burton et à plusieurs autres brasseurs d'Angleterre, ils vous repondront qu'ils considèrent toutes ces substances comme l'ancre de salut de leur système de *pale ale*. Quelle est donc l'action véritable de ces sels minéraux dans l'opération du brassage? Il y a quelques années, Mulder a résolu la question de la manière la plus nette. Il a montré que l'action de ces sels, qui a pour effet de produire de l'eau *dure* dans le brassage, est absolument analogue à celle que l'on observe lorsqu'on fait cuire des légumes ou autres végétaux dans de l'eau de cette qualité, au lieu de les faire cuire dans de l'eau douce.

Naturellement, tout cuisinier qui voudra servir des pois tendres et délicats n'ira pas prendre de l'eau dure pour les faire cuire, s'il peut avoir de l'eau douce, parce qu'il sait que l'eau dure transforme la peau du végétal en une matière insoluble et résistante comme du cuir, tandis que l'eau douce permet à la matière intérieure de s'échapper au dehors plus aisément. A cela le brasseur allemand répond : « Je ne veux pas garder de matière albuminoïde insoluble, j'ai besoin de faire rendre au malt le plus possible. » D'un autre côté, le brasseur anglais, opérant suivant un système différent, est justement effrayé d'avoir une trop grande quantité de matière albumineuse en solution. Je parle ici de ceux qui fabriquent de l'*ale* destinée à n'être consommée qu'après plusieurs mois et non de ceux dont les bières doivent être bues dans une semaine ou dix jours. Les Anglais ont parfaitement raison de redouter cette trop forte proportion d'albumine soluble, parce que nous avons déjà vu que les substances albuminoïdes sont des agents énergiques de changements. Il suit de là que le brasseur de Burton est tout à fait dans le vrai, au point de vue particulier de sa production, quand il préfère l'eau qui contient ces sels minéraux à celle qui est complétement pure.

La question suivante est celle-ci : Est-ce le sulfate de chaux, si abondant dans l'eau de Burton, qui est pour cette eau un élément si important et si précieux? Je pense que le sulfate de chaux entre pour beaucoup dans les propriétés de l'eau de Burton, mais si l'on examine cette eau, on remarque qu'elle contient aussi des chlorures, — chlorures de sodium, de magnésium, de calcium, etc.

La plupart de ceux qui pratiquent l'art du brasseur savent bien que, dans certains cas où l'eau renferme une grande proportion de chlorures, on produit avec elle une bière qui se conserve aussi longtemps que celle qu'on a fabriquée avec de l'eau contenant du sulfate de chaux. Il y a quelques mois, un très-habile brasseur anglais me disait : « Je partage complétement les principes de la théorie bavaroise, et je n'adopte pas ceux de la théorie de Burton. Je ne crois pas que la présence du sulfate de chaux soit absolument nécessaire. » Certainement, à en juger par les produits de ce remarquable praticien, qui est aujourd'hui le directeur d'une des brasseries les plus réputées du royaume, ce langage était parfaitement justifié, mais notre personnage oubliait que l'eau qu'il emploie contient des chlorures, et je ne mets pas un instant en doute que les chlorures ne jouissent de la même action préservatrice que le sulfate de chaux. Du reste, ceux qui n'ont à leur disposition que des eaux douces peuvent facilement, au moyen du chlorure de sodium (ou sel commun) et du gypse, imiter jusqu'à un certain point l'eau de Burton, parce que si l'on dissout du sel commun et du gypse dans l'eau, on obtient non pas deux sels, mais quatre, à savoir : chlorure de sodium, chlorure de calcium, sulfate de sodium et sulfate de calcium. On voit donc qu'on peut facilement, de cette manière, composer, si c'est nécessaire, de l'eau assez semblable à l'eau célèbre de Burton.

Sur le continent, on emploie concurremment les deux méthodes d'infusion et de décoction. Parlons d'abord de leur méthode d'infusion. Dans certaines parties de l'Allemagne et de la

Belgique, on a adopté le système anglais et l'on applique dans le brassage une température initiale élevée qui varie de 65°.55 à 71°.11 centigrades.

Leur méthode d'infusion reçoit en général des modifications, soit parce que le brasseur qui l'emploie a pour habitude de pratiquer le procédé par décoction, soit parce qu'il est entouré d'autres brasseurs qui suivent ce système. N'importe pour quelles raisons, il est constant que les méthodes employées à l'étranger sont toutes un peu modifiées. On commence le brassage à une température de 37°.77 à 53°.88, et quelquefois même de 60 degrés centigrades. Après un temps assez court de repos, on ajoute de l'eau chaude pour élever la température jusqu'à 65°.55 ou 71°.11, et lorsque le moût a subi une digestion ou infusion suffisante, on le soutire. Dans certains cas même, la chaleur est portée à un degré plus élevé, et lorsque la digestion s'est faite à cette température, on ajoute du liquide chaud et même bouillant pour avoir 76°.66. Puis on laisse le tout digérer jusqu'à ce que la solution iodée ou alcoolique ne donne plus une réaction bleue. On voit donc qu'en général le procédé par infusion, tel qu'on le pratique sur le continent, n'est pas exactement le même que celui d'Angleterre. A l'étranger, on part d'une basse température et on arrive successivement, par des additions d'eau chaude, à porter la chaleur du moût jusqu'à 71°.66 et 76°.66.

Quant au procédé par décoction, si généralement répandu, et de beaucoup le plus important, il présente un très-grand intérêt, et je vais le décrire avant de reprendre avec plus de détails l'étude de la méthode anglaise. La méthode bavaroise, ancienne méthode, consiste à faire bouillir les moûts tout le temps avec le grain, et elle se pratique de la manière suivante : Le malt, une fois convenablement broyé, est jeté dans l'eau froide, où il reste, après avoir été brassé, pendant un temps qui varie de une heure à trois. Lorsque cette opération a été prolongée autant qu'il a paru nécessaire au brasseur, on ajoute de l'eau chaude pour élever la température du brassin dans la cuve-matière jusqu'à 35 degrés ou 37°.77. C'est ainsi que s'établit le procédé par infusion, et jusque là il concorde avec la méthode anglaise.

Après un court repos, on ouvre l'orifice de vidange de la cuve, et on fait couler dans un bac tout ce qu'elle contient, graines, matière farineuse et eau, que l'on monte ensuite dans une chaudière au moyen d'une pompe. N'oublions pas que nous avons ainsi du moût et des graines qui forment ensemble une masse épaisse ; elle est appelée par les Allemands *dickmaisch*. On fait bouillir énergiquement cette masse épaisse pendant une demi-heure, et on la reverse ensuite dans la cuve-matière, afin d'élever sa température à 50°.55 ou 51°.66. Voici déjà que le procédé n'est plus tout à fait le même. On poursuit de nouveau l'infusion, on obtient une seconde masse épaisse que l'on monte dans la chaudière, et, après l'avoir fait bouillir vivement pendant une demi-heure, on la fait couler de nouveau dans la cuve-matière où l'on élève la température jusqu'à 62°.77. Après un léger brassage, on laisse reposer le tout. Je dois mentionner qu'avant de retirer le brassin épais de la chaudière, on met auparavant en œuvre pendant dix minutes l'appareil à brasser. L'infusion ainsi faite, on soutire, d'après l'ancienne méthode bavaroise, assez au clair le troisième brassin, ou *lautermaisch*, non mélangé avec les graines, et on le monte dans la chaudière pour le soumettre à l'ébullition. Après qu'il a bouilli pendant une demi-heure, on le fait tomber dans la cuve-matière, où il est chauffé jusqu'à 73°.88 ou 76°.66.

Ainsi, vous remarquerez que, dans la première phase du brassage, on a de l'eau froide ; que dans la seconde on élève la température de cette eau à 37°.77 ; dans la troisième à 60 degrés environ ; dans la quatrième à 73°.88 ou 76°.66, et qu'enfin l'opération se continue ainsi pendant l'espace d'une heure. Puis on soutire, et, suivant l'ancienne méthode bavaroise, on fait le lessivage ou épuisement du malt avec de l'eau froide. Dans ces dernières années les Allemands ont eu l'occasion de reconnaître que ce système de lessivage était mauvais, ils l'ont changé et se sont mis à laver avec de l'eau chauffée, imitant en cela les méthodes anglaise et écossaise. Telle est la méthode, connue sous le nom d'ancienne méthode bavaroise, pour opérer, on peut le dire, la cuisson du malt.

Mais, outre cette modification dans le lessivage, les Allemands en apportent d'autres à leur vieux système ; ainsi, au lieu de tirer au clair, dans la troisième phase, le *lautermaisch*, ils font couler un troisième *dickmaish*, et ne se servent pas du tout de *lautermaisch*. D'autres fois, au lieu de deux brassins épais, ils n'en emploient qu'un, opèrent avec deux brassins clairs, et

ainsi de suite. En Belgique, où l'on mélange du malt avec du grain crû, on applique d'abord le procédé anglais par infusion, et puis, après avoir monté avec la pompe une partie de ce brassin épais, c'est-à-dire le moût avec le grain, on fait bouillir le tout dans la chaudière. En d'autres cas, on opère différemment : on monte dans le bouilleur une partie du moût clair, on le fait bouillir et on le fait retomber ensuite dans la cuve-matière, où l'on élève la température.

Cette méthode de faire bouillir le brassin en masse présente les avantages suivants. Pour ceux qui n'ont jamais entendu parler auparavant de cette méthode, il peut paraître étrange de faire bouillir ensemble le moût et les grains, et de détruire ainsi l'activité de la diastase. Ils ont parfaitement raison, car tout ce que la diastase possède d'énergie pour convertir les matières se trouve anéanti. Il faut dire cependant que cette diastase a le pouvoir de convertir une quantité de matière égale à 12,000 fois son propre poids, et que le brasseur bavarois soutient qu'il en reste suffisamment dans sa cuve pour accomplir l'opération qu'il poursuit. Si ce procédé par ébullition a l'inconvénient de détruire la diastase, il a, d'un autre côté, l'avantage de briser complétement les téguments du malt, et de faire que l'amidon se trouve ainsi converti en une sorte de pâte amylacée. Or, quand cette bouillie passe de nouveau dans la cuve-matière, elle y retrouve la diastase qui n'a pas été détruite, et se transforme très-rapidement en dextrine et en glucose. En outre, les brasseurs bavarois prétendent généralement que par ce moyen ils introduisent dans leurs moûts une grande proportion de matière albuminoïde soluble et non insoluble ; que cette albumine a subi une certaine cuisson et qu'elle rend leurs moûts et leurs bières plus corsés.

Mulder ne partage pas leur opinion, mais je pense que, dans ce cas, le chimiste a tort et que les brasseurs ont raison. Quoi qu'il en soit, il est un fait incontestable, c'est que, tout en détruisant une si forte quantité de diastase, ils se trouvent avoir plus de dextrine que de sucre, de sorte que leurs moûts sont riches en dextrine et pauvres en matière sucrée. Par suite, lorsqu'on fait fermenter ces moûts, on obtient naturellement moins d'alcool, et l'on arrive ainsi à produire des bières moins alcooliques et moins excitantes, mais qui sont plus rondes et plus pleines à la bouche. On suppose, en outre, qu'en raison de la longue ébullition qu'a subie la matière albuminoïde, la bière acquiert la propriété de se conserver plus longtemps sans perdre de ses qualités. Ces méthodes bavaroises ou allemandes sont naturellement déclarées supérieures, dans les pays où elles sont pratiquées, aux meilleurs systèmes anglais de brassage, mais c'est là, je crois, une appréciation tout à fait locale, qui ne repose que sur le goût particulier des consommateurs.

Il serait trop long d'entrer dans de plus amples détails relativement aux modifications qui ont été apportées dans les méthodes générales que nous avons décrites tant en Belgique qu'en France et en Allemagne. Je devais vous faire connaître les points importants de la fabrication de la bière en Angleterre et à l'étranger, et surtout celle qui est connue sous le nom de méthode du *dickmaisch* ; c'est la plus importante, et je vais l'étudier maintenant sous le rapport des réactions chimiques auxquelles elle donne lieu. Nous avons vu que l'Allemand obtient par son système une plus forte proportion de dextrine dans son moût, et que l'Anglais par sa méthode d'infusion produit des moûts plus pauvres en dextrine. Il me paraît donc que le problème qui se présente tout naturellement à nous est le suivant : par quel moyen le fabricant peut-il changer le rapport de la dextrine au glucose? Peut-il modifier la proportion de ces matières à volonté, ou n'a-t-il qu'un pouvoir limité pour régler l'action de la diastase sur l'amidon ?

J'ai fait une série d'expériences au sujet de cette question, et je ne parlerai avec intention que de celles qui sont relatives au malt. Je n'ai pas besoin de dire que les malts diffèrent assez généralement entre eux ; les uns sont plus faciles à brasser et se saccharifient plus rapidement, d'autres subissent plus difficilement ces deux opérations; aussi ne prendrai-je qu'un seul échantillon de malt, afin d'éviter les erreurs pouvant provenir de l'examen de produits qui auraient des qualités différentes.

Analyse du malt.

(Christopher).

Eau	7.51
Glucose	5.48
Dextrine	8.82
Amidon	48.77
Substances albuminoïdes (solubles)	1.48
— (insolubles)	10.71
Cendres	2.50
Fibre ligneuse, produits empyreumatiques, etc.	14.37
	100.90

Extrait aqueux froid.

	15 minutes.	30 minutes.
Glucose	5.48	7.14
Dextrine	8.82	9.65

Extrait alcoolique.

	80 pour 100.	50 pour 100.
Glucose	1.00	5.68

Dans cet échantillon particulier de malt, dont j'ai emprunté l'analyse au savant et consciencieux ouvrage de M. Christopher, on remarque qu'il y a environ 7 $^1/_2$ pour 100 d'eau, 5.48 de glucose, 8.82 de dextrine et 48.77 d'amidon, plus 12 $^1/_2$ pour 100 de matière albuminoïde, dont $^1/_8$ a été dissous dans le brassage et $^{10}/_7$ sont restés à l'état insoluble.

Nous trouvons aussi dans cet échantillon 2 $^1/_2$ pour 100 de cendres, et 9 à 10 de fibre ligneuse, le reste consistant en produits empyreumatiques. Les chimistes diffèrent un peu d'opinion relativement à la quantité de sucre. Le malt contient-il réellement cette proportion de sucre déjà formée? Dans notre dernier entretien, je vous ai donné quelques analyses faites par Oudemans, dans lesquelles on ne trouvait, je m'en souviens parfaitement, qu'un $^1/_2$ pour 100 de sucre. D'où vient donc que nous ayons ici une aussi forte proportion de matière sucrée?

Je dois faire observer qu'il est très-difficile de déterminer la meilleure manière de traiter le malt, afin de fixer la quantité de sucre qu'il contient lorsqu'il est à l'état sec. Si on le traite avec de l'eau, on aura un chiffre plus ou moins élevé, suivant le temps plus ou moins long qu'on aura mis à le faire digérer, parce que, ainsi que je vous l'ai déjà dit, l'action de la matière albuminoïde va toujours se continuant pour détruire la complexité de l'amidon. D'un autre côté, si l'on traite le malt avec de l'alcool absolu, on ne dissout pas de sucre, et c'est probablement ainsi qu'a dû opérer Oudemans. Il aura pris de l'alcool concentré et n'aura obtenu, par suite, que la petite proportion de $^1/_2$ pour 100 de sucre; il ne connaissait pas l'action de l'alcool et n'a pu rien dissoudre dans son expérience. Si l'on fait des expériences à ce point de vue, on trouve qu'en employant de l'alcool absolu, on n'a pas fait dissoudre de sucre, même après vingt-quatre heures de digestion. Avec 80 pour 100 d'alcool, je suis parvenu à dissoudre $^1/_2$ à 1 pour 100 de sucre, et finalement, avec 50 pour 100 d'alcool concentré, j'en ai dissous 5.48.

J'ai opéré avec de l'eau froide pendant quinze minutes, et comparant ensuite le produit de cette digestion avec l'extrait qui avait digéré trente minutes, je me suis trouvé avoir, dans le premier cas, 5.48 de sucre et 8.82 de dextrine; tandis que, dans le second, c'est-à-dire après quinze minutes de plus, les proportions avaient augmenté et j'avais 7.14 de sucre et 9.65 de dextrine. Or, cette solution est presque identique avec celle qu'on a obtenue avec 50 pour 100 d'alcool, ce qui m'amène à conclure que, dans cet échantillon particulier de malt, il existait déjà une proportion de sucre formé d'environ 5 $^1/_2$ pour 100. Je me suis assuré de la vérité de mon appréciation d'une autre façon : j'ai prié deux ou trois gentlemen de vouloir bien expérimenter avec moi. Je pris une pincée de malt broyé et la mis sur le dos de la langue de mes coopérateurs; j'appris d'eux qu'ils avaient tous éprouvé distinctement la sensation d'une saveur douce au bout de dix secondes, montre en main. Si mon malt n'eût ren-

fermé que $^1/_2$ pour 100 de sucre, la saveur douce ne se fut certainement pas fait sentir dans l'espace de dix secondes. En conséquence, j'ai adopté ce nombre de 5 $^1/_2$ pour 100 comme représentant la quantité de sucre existant dans le malt, bien qu'il soit impossible, vous le comprenez, de la déterminer d'une manière exacte.

Le point qui m'a ensuite préoccupé et que je tenais à éclaircir, c'était de déterminer l'intensité de l'action à différentes températures et dans un temps donné; j'entrepris dans ce but une série d'expériences dont je vais vous faire connaître les résultats. Premièrement, j'opérai avec de l'eau froide à la température de 15 à 21°.11 centigrades, j'élevai le tout aux températures indiquées dans le tableau et je le maintins à ces températures respectives pendant deux heures. Après ce temps, je fis digérer la première solution à 37°.77 et j'eus 24 pour 100 de sucre formé; à 54°.44, 35 pour 100; à 60 degrés, 37 $^1/_2$ pour 100; de plus, il y avait augmentation de dextrine.

	37°.77 centigrades.	43°.33 centigrades.	48°.88 centigrades.	54°.44 centigrades.	60 degrés centigrades.
Glucose pour 100...	24.19	30.00	32.17	35.71	37.50
Dextrine et amidon.	34.00	29.25	27.33	24.11	26.70

D'après ces résultats, on voit que l'on a un accroissement graduel dans la formation du sucre. La totalité de l'extrait, si l'on ajoute les résultats partiels les uns aux autres, augmente dans une proportion qui s'élève graduellement; mais, lorsqu'on arrive à 60 degrés centigrades, au lieu de cette continuité régulière, on observe un saut brusque, et l'on a à cette température une quantité d'extrait bien plus considérable.

Je voulus ensuite vérifier si les brasseurs allemands sont dans le vrai théoriquement lorsqu'ils prétendent que les températures de 73°.88 à 75 degrés centigrades sont les plus favorables pour la conversion de l'amidon et de la dextrine en sucre. La température du brassin, basse à l'origine, fut élevée dans la première heure à 37°.77 centigrades; elle fut ensuite maintenue pendant deux heures à 60 ou 62°.77, et puis poussée jusqu'à 73°.88 et 75 degrés centigrades. Dans le tableau ci-après, la première colonne montre les résultats obtenus lorsque les températures de 73°.88 à 75 degrés ont été maintenues pendant deux heures; la deuxième colonne montre ceux de l'extrait soumis à ces mêmes températures pendant six heures au moins.

	Deux heures à 73°.88-75° cent.		Six heures à 73°.88-75° cent.	
Poids de l'extrait pour 100.	70.25		70.55	
Drèche..... —	21.58		20.71	
Glucose..... —	39.06	= amidon 62.52	41.57	= amidon 62.51
Dextrine..... —	27.36		25.00	

Nous avons ici une très-grande quantité d'extrait, beaucoup plus forte qu'aucune de la série à l'eau froide, et même supérieure à toutes celles que l'on obtient par le procédé anglais d'infusion. Il n'y a pas moins de 39 de sucre et de 27 de dextrine. Dans la seconde expérience, c'est-à-dire celle où l'opération a été continuée pendant six heures à la même température, on remarque que la raison du rapport entre la dextrine et le sucre est plus grande; la dextrine diminue et le sucre augmente; mais, en ajoutant les deux nombres qui représentent ces substances, on trouve que la somme de la seconde colonne est identique à celle de la première. Si l'on prend dans ces diagrammes la dixième partie des nombres qui indiquent la glucose, on aura la quantité d'amidon d'où cette glucose tire son origine. 10 parties de sucre représentent 9 parties d'amidon ou 9 de dextrine, de sorte qu'après avoir fait ici ces déductions, on trouve que ces deux nombres sont 62.5 et 62.51, c'est-à-dire qu'ils sont identiques. Mais le rapport entre le sucre et la dextrine est différent.

On voit donc qu'en prolongeant la température à ce haut degré, le brasseur allemand atteint réellement le but qu'il se propose, celui de se procurer plus de sucre, car 2.36 de dextrine ont été convertis en 2.61 de sucre. Après avoir établi la justesse de la méthode allemande, je cherchai ce qui arriverait si l'on poussait le cas à l'extrême, ce que l'on ne fait jamais en pratique, c'est-à-dire si on portait la température à 79°.44. Je pris un échantillon de malt et le chauffai graduellement pendant soixante minutes, au bout desquelles j'avais porté sa température du froid à 79°.44. Je le maintins à cette chaleur élevée pendant deux heures, alors que la quantité du sucre formé était de 32 et celle de la dextrine de 30.

	(1)	(2)
Poids de l'extrait pour 100.	69.70	69.10
Drèche..... —	23.51	23.35
Glucose..... —	32.10	32.05
Dextrine..... —	30.29	30.60

Pratiquement, les deux résultats sont identiques, et si on les compare avec ceux que nous avons déjà donnés, ils ne se montrent pas déjà si mauvais, lorsqu'on considère le peu de temps qu'il a fallu pour obtenir cette température excessivement élevée de 79°.44. En d'autres termes, dans ce court espace de temps, nous sommes arrivés à un rapport entre la dextrine et la glucose presque aussi élevé que celui qui est fourni par la méthode anglaise d'infusion. Une fois ces deux points établis, savoir : l'avantage d'une température initiale basse et celui d'une température finale élevée, je cherchai à découvrir, si je le pouvais, la meilleure manière d'établir la température convenable du brassage. Dans la première série d'expériences, je chauffai du malt en le faisant passer du froid à 29°.44 pendant une heure, je mis ensuite une autre heure à porter sa chaleur de 29°.44 à 60 degrés, et je le maintins trois heures à cette température, puis je le fis bouillir. Dans la seconde série, le malt fut porté, pendant la première heure, du froid à 60 degrés, je le laissai pendant deux heures à cette température, que j'élevai ensuite très-rapidement jusqu'à 79°.44, puis je soumis le tout à l'ébullition. Dans le troisième essai, le malt fut porté dans la première heure jusqu'à la température de 60 degrés, ou je le maintins pendant la seconde heure, et je le chauffai, dans la troisième heure, jusqu'à 79°.44.

	(1)		(2)		(3)	
Poids de l'extrait pour 100.	71.50		71.06		69.00	
Drèche..... —	21.70		22.35		22.61	
Glucose..... —	41.66		40.07		35.72	
		= amidon 62.59		= amidon 62.51		amidon 60.76
Dextrine..... —	25.09		36.45		28.65	

Dans les deux premières expériences, les deux résultats sont pratiquement les mêmes, et l'on trouve, en faisant la déduction dont j'ai parlé précédemment, c'est-à-dire en prenant le dixième de la glucose déterminée qui nous donnera l'amidon d'où provient cette glucose, que ces nombres, ajoutés ensemble, forment les totaux 62.50 et 62.51. Ils prouvent que la quantité d'extrait est pratiquement la même, tandis que, dans le troisième cas, déduction faite de la glucose de la même manière, elle n'est que 60.76.

Il suit de ces essais que l'accroissement rapide de la température a amené une diminution considérable dans la production de l'extrait, et qu'elle a abaissé sensiblement le rapport du sucre à la dextrine. Je crois que ces quelques expériences, si on les étudie avec soin et si l'on compare entre eux les résultats numériques qu'elles donnent, démontrent que l'extrait est d'autant plus parfait que la gradation dans l'élévation de la température est mieux observée, et que la même condition fournit la plus forte proportion de la matière formant sucre.

Dans ma prochaine leçon, je vous montrerai qu'il est un point limite qu'on ne peut dépasser dans l'accroissement du rapport entre le sucre et la dextrine, et je vous expliquerai pour quelles raisons ; je vous indiquerai aussi d'autres moyens par lesquels on peut augmenter assez rapidement la quantité de sucre, ainsi que d'autres méthodes pour accroître la proportion de dextrine. J'appellerai également votre attention sur un malt excessivement intéressant, que j'ai fait avec du maïs, et vous signalerai divers procédés pour faire varier à volonté le rapport entre le sucre et la dextrine.

(La suite prochainement).

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 22 juin. — M. Dumas demande, au nom de la Commission du Phylloxera dont il est le Président, l'adjonction de trois nouveaux membres qu'il désigne. L'Académie,

pour répondre au vœu de la Commission, désigne MM. Pasteur, Thenard, Bouley, comme membres de la Commission du Phylloxera.

— Recherches sur la dissolution ; par M. Berthelot. — « On enseigne, en général, que la dissolution des sels dans l'eau absorbe de la chaleur, et l'on assimile ce phénomène à la fusion des corps solides, l'une et l'autre donnant lieu à un travail de désagrégation, c'est-à-dire à une absorption de chaleur. Ce travail s'accomplirait, d'ailleurs, progressivement dans le cas de la dissolution, la chaleur absorbée croissant avec la dilution, c'est-à-dire à mesure que la proportion d'eau devient plus considérable. Il en est ainsi pour les hydrates salins et pour la plupart des sels anhydres formés par les alcalis, l'oxyde de plomb et l'oxyde d'argent, lorsqu'on opère à la température ordinaire.

Cependant le fait de l'absorption de chaleur pendant la dissolution des sels est loin d'avoir la généralité qu'on lui attribue ; le nombre des sels anhydres qui dégagent de la chaleur en se dissolvant, et cela en proportion souvent croissante avec la masse de l'eau, est peut-être encore plus grand que le nombre des sels qui se dissolvent conformément à la règle réputée normale. Je citerai comme exemple la plupart des sels anhydres formés par les terres alcalines, par les terres proprement dites et par les oxydes métalliques, les carbonates alcalins, presque tous les acétates anhydres, etc.

A première vue, on serait donc conduit à distinguer les sels en deux catégories : ceux dont la dissolution absorbe de la chaleur et ceux dont la dissolution en dégage ; mais il y a de fortes raisons de penser que cette distinction est purement accidentelle, au moins pour les sels anhydres, et due aux conditions de température dans lesquelles nous étudions d'ordinaire les dissolutions salines : c'est ce que je vais établir. »

— Présentation de quelques spécimens de photographies solaires obtenues avec un appareil construit pour la mission du Japon ; par M. Janssen.

— Sur un cas spécial du viriel ; par M. R. Clausius.

— Théorie du choc des corps, en tenant compte des vibrations atomiques ; par M. A. Ledieu.

— Communication sur les lacs amers de l'isthme de Suez ; par M. Ferdinand de Lesseps.

— Topographie géologique des environs d'Aigues-Mortes ; par M. Ch. Martins.

— Observations au sujet de la réponse de M. Faye à la critique concernant son complément au mémoire de Pouillet, sur la radiation solaire ; par M. A. Ledieu.

— M. le général Morin, en présentant la *Revue d'artillerie*, y signale une note de M. le capitaine Castan, sur l'application des théories thermo-chimiques aux poudres de guerre. — « L'auteur y montre que, en partant des résultats des savantes recherches de M. Berthelot, le classement des poudres, d'après les données thermo-chimiques, ne manifeste entre elles qu'une différence de $^1/_{40}$ ou de 0.025, tandis que des modifications dans le procédé de trituration, dans le graissage, dans la densité, produisent dans les vitesses des variations de 0.650, correspondant à des forces vives différant de 2.36 à 1.

D'une autre part, les conditions des effets balistiques à obtenir, celles de la conservation des bouches à feu, et la nécessité d'avoir en tout temps, et sur toute la surface du territoire, d'énormes approvisionnements, ne permettent pas de modifier sensiblement la composition actuelle des poudres pour recourir à d'autres combinaisons de l'azote.

L'auteur rappelle que les différences d'action balistique des poudres dépendent presque complétement de leurs propriétés physiques et de leur mode d'action dans les armes, et fait voir qu'avec les dosages admis pour celles de guerre, on peut communiquer aux projectiles des vitesses supérieures à celles qu'exige le service et à celles que conseille la prudence dans l'intérêt de la conservation des bouches à feu.

Des expériences récentes exécutées par les marins ont d'ailleurs prouvé que les poudres fabriquées au Bouchet, conformément aux principes exposés par M. le capitaine Castan dans ses travaux précédents, satisfaisaient complétement et mieux que les poudres étrangères, essayées comparativement, aux conditions imposées pour les bouches à feu de gros calibre, lançant des projectiles d'un poids considérable. »

— Essai des 21 échantillons d'eau salée du canal maritime de Suez, remis par M. Ferdinand de Lesseps. Note de M. Durand-Claye.

— Sur l'emploi de l'acide phénique pour la préparation des bois; par M. Boucherie. — Les essais de l'auteur n'ont pas eu le résultat auquel on devait s'attendre. Selon lui, le sulfate de cuivre est toujours le préservatif par excellence. L'auteur pense cependant que le sulfate de cuivre, auquel on ajouterait de l'acide phénique, en recevrait un surcroît de force; mais il ne l'a pas essayé, parce qu'il ne sait pas comment dissoudre l'acide phénique économiquement. — M. Boucherie fils ne nous paraît pas si ingénieux que son père et il devrait laisser à d'autres perfectionner les travaux de l'auteur de ses jours.

— Sur les cycadées dans le bassin de Paris; par M. E. Robert.

— M. Fouque adresse une note sur l'emploi du sulfure de carbone contre le Phylloxera; il serait le premier initiateur de ce procédé, ayant fourni, en 1872, du sulfure de carbone à l'administration des vivres de la guerre, à Oran, pour la destruction des charançons qui attaquent les blés des silos, et ayant été ainsi amené à conclure que le même corps devait s'appliquer au Phylloxera.

M. Dumas répond avec raison que M. Doyère a employé, il y a bien longtemps déjà, le sulfure de carbone contre les charançons, en Algérie. Quand au *modus faciendi* qu'emploie M. Fouque, on l'appliquera à l'occasion.

— M. L. Petit adresse un échantillon de coaltar qu'il emploie contre le Phylloxera.

— M. Brachet recommence ses présentations, qui sont toujours accueillies avec la même indifférence.

— M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la correspondance, les ouvrages de ses membres, MM. Becquerel, Boussingault, et Milne-Edwards.

— M. Guillemard écrit, par la voie du ministère, qu'il vient de faire la découverte, dans le département de la Sarthe, d'un gisement de nodules de phosphate de chaux, à une profondeur de $2^m.50$. Cette couche, dont l'étendue n'est pas encore déterminée, aurait une épaisseur moyenne de $4^m.50$. Les nodules dosent 69.28 pour 100 de phosphate tribasique correspondant à 31.98 pour 100 d'acide phosphorique, d'après l'analyse qu'il en a faite.

La découverte de ce gisement aurait une importance considérable au point de vue de l'agriculture et de l'industrie.

M. Élie de Beaumont exprime le regret que M. Guillemard n'ait pas fait connaître le nom de la localité dans laquelle il a observé le gisement de phosphate de chaux dont il parle, car une désignation précise, à cet égard, pourrait seule permettre de constater l'identité ou la non-identité de ce gisement avec ceux qui ont été signalés, depuis plusieurs années, dans le département de la Sarthe, par M. de Molon.

— Sur les systèmes de formes quadratiques; par M. C. Jordan.

— Carte hydrographique de l'Algérie; par M. E. Mouchez.

— Sur un phénomène de mirage observé dans l'anse d'Iffiniac (Côtes-du-Nord); par M. I. Girard.

— Action de la chaleur sur les carbures isomères de l'anthracène et leurs hydrures; par M. P. Barbier. — On connaît actuellement trois carbures répondant à la formule $C^{28}H^{10}$. Ce sont : 1° l'anthracène ; 2° le phénanthrène; 3° le tolane.

Ces corps peuvent être produits tous les trois par la réunion de 2 molécules de toluène avec élimination d'hydrogène, ainsi que le montre l'équation ci-dessous :

$$2C^2H^4 + C^{12}H^6 - H^2 = C^{14}H^8.$$

On conçoit dès lors que l'isomérie des trois carbures précédents puisse s'expliquer par l'arrangement relatif des 4 molécules de carbure qui concourent à former chacun d'eux.

Afin d'en éclaircir la constitution, il m'a paru utile d'étudier les procédés divers à l'aide desquels ces trois carbures peuvent être engendrés par déshydrogénation successive du toluène, et spécialement par l'action de la chaleur sur les carbures $C^{28}H^{14}$, qui dérivent également du toluène.

Tels sont le dibenzyle, le ditolyle et le benzyltoluène.

— Chlorobromures de propylène. Propylglycol normal. Note de M. E. Reboul, présentée par M. Wurtz.

— A cinq heures, l'Académie se forme en comité secret.

— La section de botanique, par l'organe de son doyen, M. Ad. Brongniart, présente la liste suivante de candidats à la place vacante dans son sein, par suite du décès de M. Cl. Gay :

En première ligne.....	M. Chatin.
En deuxième ligne....	M. Baillon.
En troisième ligne, par ordre alphabétique...	M. Bureau.
	M. Prillieux.
	M. Van Tieghem.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

La séance est levée à six heures un quart.

Séance du 29 juin. — M. le général Morin communique à l'Académie la dépêche suivante, expédiée le 23 juin, de Rio-de-Janeiro, et arrivée à Paris, le 24, au soir (1).

« Service de Rio-de-Janeiro à Paris, *via* Falmouth,
23 juin, 6 heures.

« *Télégraphe électrique établi de l'Europe au Brésil.* — En vous adressant mes félicitations pour cette victoire de la science, je vous prie de faire part de ma satisfaction à tous vos confrères de l'Académie des sciences, auxquels je dois tant de marques de bienveillance.

Don Pedro. »

L'Académie a télégraphié immédiatement sa réponse à Sa Majesté l'empereur du Brésil.

« L'Académie, touchée du souvenir de Sa Majesté, lui offre ses remerciements, ses respects et ses vœux. Don Dumas. »

— Sur une propriété nouvelle du rhodium métallique ; par MM. H. Sainte-Claire Deville et H. Debray (2). — « Nous avons constaté depuis longtemps, en employant le zinc comme dissolvant des métaux du platine, que les matières pulvérulentes et métalliques obtenues après la séparation du zinc par les acides avaient des propriétés singulières que nous avons étudiées avec soin.

De même, quand on précipite le rhodium et l'iridium de leurs dissolutions par l'acide formique ou l'alcool, les poudres métalliques très-divisées ont des propriétés curieuses dont nous ne dirons que quelques mots pour prendre date. Dérangés de nos études par la nécessité de préparer de grandes quantités (27 kilogrammes) d'iridium pur pour le mètre international, obligés de séparer les unes des autres les matières précieuses dont nous avons eu la disposition en cette circonstance, nous désirons nous conserver la possibilité de compléter les recherches très-laborieuses dont nous donnons ici quelques résultats.

Le rhodium, dans l'état particulier qui nous occupe, décompose avec dégagement de chaleur l'acide formique et le réduit à des éléments plus simples, hydrogène et acide carbonique. Cette action continue presque indéfiniment.

Nous ne dirons rien du phénomène calorifique que nous mesurons en ce moment et dont le résultat ne peut que confirmer les belles et classiques découvertes de M. Berthelot sur ce corps explosif si remarquable ; d'ailleurs, le phénomène calorifique est lui-même fort compliqué. Nous l'analyserons de notre mieux avec le calorimètre.

A une température à peine supérieure à la température ordinaire, le rhodium pulvérulent transforme l'alcool au contact des alcalis : il se dégage de l'hydrogène et par conséquent il se forme de l'acétate alcalin au sein d'une liqueur même très-étendue.

Ce qui rattache ces faits aux faits si intéressants qui ont été publiés par M. Gernez et qu'il expose encore aujourd'hui, c'est cette circonstance.

Quand l'action du rhodium sur l'acide formique tend à s'affaiblir, il suffit de laver et de sécher le métal au contact de l'air pour que le phénomène de décomposition se reproduise

(1) Cette dépêche a été adressée à M. le général Morin, au Conservatoire des arts et métiers. Don Pedro aura compris qu'en l'adressant à l'Académie des sciences, personne ne serait là pour la recevoir.

(2) La communication faite par M. H. Sainte-Claire Deville d'un travail de M. Gernez, dont il est question plus loin, a déterminé la publication de ce court extrait.

avec son intensité primitive en dégageant des volumes égaux d'acide carbonique et d'hydrogène. C'est une analogie de plus entre les phénomènes de l'ébullition, qui cesse quand l'air ne détermine plus la production des bulles de vapeur, et les phénomènes de décomposition, l'acide carbonique et l'hydrogène se comportant alors comme une vapeur qui tend à sortir du liquide.

Le rhodium est donc un nouvel agent de transformation pour les composés chimiques, qui pourra, nous l'espérons, être utilisé. La température de ramollissement du cristal n'altère pas les propriétés de cette forme du rhodium.

Le platine et le palladium, préparés d'une manière semblable, ne produisent aucun effet sur l'acide formique. L'iridium et le ruthénium agissent comme le rhodium. »

— Théorie du choc des corps, en tenant compte des vibrations atomiques (suite et fin); par M. A. Ledieu.

— Sur les spectres des vapeurs aux températures élevées; par M. J.-N. Lockyer. — Cette note a pour objet : 1° la structure moléculaire des vapeurs, considérée dans ses rapports avec leurs densités; 2° la manifestation des modifications qui se produisent dans la structure des molécules. L'auteur ajourne la publication des conclusions auxquelles il a été conduit par ses expériences.

— M. le baron Larrey communique deux observations de morsures de vipères. Bien que ces deux morsures n'aient pas eu une issue funeste et que l'injection d'ammoniaque dans les veines de l'une des deux victimes ait été faite, le docteur Feuvrier ne croit pas devoir attribuer la guérison à cet alcali; aussi n'y a-t-il pas eu recours la seconde fois, et s'est il contenté d'appliquer une ventouse sur les morsures et de cautériser ensuite au fer rouge.

— M. Larrey présente ensuite, de la part de M. le docteur Berenger-Feraud, médecin en chef de la marine, un livre intitulé : *De la fièvre jaune au Sénégal*, et donne sommairement un aperçu de cet ouvrage.

— L'Académie procède à l'élection d'un membre dans la section de botanique.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 47,

M. Chatin obtient..... 28 suffrages.
M. Baillon..... 10 —
M. Van Tieghem..... 8 —

Il y a un bulletin nul.

M. Chatin, ayant obtenu la majorité des suffrages, est déclaré élu.

— Rapport sur l'état des préparatifs pour les expéditions chargées par l'Académie d'aller observer le passage de Vénus sur le Soleil, le 9 décembre 1874; par M. Dumas, président de la Commission. — Il nous semble que l'Académie se charge de beaucoup de choses qui ne la regardent pas, et que M. Dumas prend la présidence d'affaires où il n'est pas de la première compétence. Président du passage de Vénus, président du Phylloxera, etc., etc. Il paraîtra raisonnable à tout le monde que c'était à l'Observatoire à diriger l'expédition du passage de Vénus, et à la Société nationale d'agriculture de pourchasser le Phylloxera.

Quoi qu'il en soit de notre observation, si la Commission du Phylloxera va de mal en pire, celle du passage de Vénus a été menée à bonne fin, et grâce à son président, assure-t-on, tout le monde est prêt et va se mettre en route.

— M. Bouley, le grand sacrificateur de bœufs, lors des épidémies de peste bovine, ayant été adjoint à la Commission du Phylloxera, vient faire le rapport que lui a demandé la Commission, sur la nécessité de frapper un grand coup. Il propose donc de faire pour le Phylloxera ce qu'il a fait pour la peste bovine, solliciter du ministère une loi qui autorise les ayants-droit à arracher tout pied de vigne qui aura été reconnu recéler le Phylloxera, à faire place nette autour de ladite vigne, détruire par le feu les bois, les sarments, les feuilles, les racines des vignes arrachées, au centre même de la place où l'arrachage a eu lieu; désinfecter le sol et l'abandonner sans culture pendant quelque temps; enfin, interdire l'exportation, hors des territoires infestés, de tout ce qui pourrait servir de véhicule à l'agent de la contagion.

« Il y a dix ans, dit M. Bouley, que le Phylloxera a fait son apparition en France, et si on avait commencé par ce que j'indique dans ce rapport, le fléau serait détruit depuis longtemps. »

A qui la faute, sinon à celui qui a dirigé les recherches et a perdu un temps précieux à

faire ce qu'il appelait l'histoire naturelle de l'insecte? Cette étude est finie, a dit M. Dumas, et il faut passer à l'exécution. Or, les deux seuls remèdes qu'il propose sont le feu de M. Bouley ou l'eau de M. Faucon. Il est vrai qu'il y joint les sulfocarbonates, mais seulement en théorie, puisqu'on va commencer par tout brûler.

— Lettre de M. Heis à M. Faye sur les études qu'il recommande aux observateurs du prochain passage de Vénus.

— Sur la température du Soleil; par M. J. Violle. — L'auteur a indiqué et discuté précédemment la méthode qu'il emploie pour ses mesures sur la température du Soleil, il décrit aujourd'hui ses appareils et développe le calcul de ses expériences. Dans un de ses calculs il a trouvé 1354 degrés, mais il reconnaît que, pour avoir la *vraie* température du Soleil, ce nombre doit être corrigé de diverses influences, et particulièrement de l'influence absorbante de l'atmosphère terrestre.

— M. Sainte-Claire Deville, au sujet de cette note, prend la parole et s'exprime ainsi :

« Qu'il me soit permis de rappeler, à propos du travail très-intéressant que je présente au nom de M. Violle, quelques considérations dont j'ai déjà entretenu l'Académie.

1° Il n'est pas prudent de parler de températures au delà de celles qui ont été mesurées et dont la plus haute, je crois, a été déterminée par les expériences de M. Bunsen, dans son eudiomètre à soupape équilibrée.

2° Quand il s'agit de phénomènes calorifiques produits par la combinaison, il faut se rappeler que, dans des conditions données de température et de pression, les quantités de matière qui se combinent, par suite, la quantité de chaleur produite, sont limitées par le phénomène de la dissociation constante, limite que mes expériences placent très-près des températures mesurables.

3° Quand on augmente la pression sous laquelle deux gaz se combinent, on augmente en général la température produite. Mais les expériences de M. Frankland, les miennes propres et celles de M. Cailletet, que j'aurai l'honneur de présenter bientôt à l'Académie, prouvent que la lumière dégagée croît plus vite encore que la température. Les rayons chimiques augmentent rapidement aussi en nombre et en intensité.

Par conséquent, on peut concevoir que l'énergie développée par la combinaison, au fur et à mesure que, sous l'influence de la pression, on la rend plus complète, se traduise en produisant des vibrations dont la longueur d'onde aille en décroissant. S'il était vrai que la somme des énergies correspondant aux rayons à courtes périodes tend vers une limite que nous ne pouvons aujourd'hui assigner, il s'ensuivrait qu'il y aurait aussi une limite aux températures, c'est-à-dire à la force vive calorifique, la seule qui augmente la pression d'un gaz maintenu à un volume constant.

Il n'est donc pas permis, avant d'avoir démontré le contraire, de parler de ces températures fabuleuses dont il a été souvent question, au moins en ce qui concerne les phénomènes chimiques.

Il faudra aussi dans les recherches calorimétriques, quand elles deviendront possibles à de hautes températures, trouver moyen de faire entrer en ligne de compte du travail chimique les énergies dépensées par la production des rayons autres que les rayons calorifiques, ou bien trouver la loi de l'équivalence de ces diverses formes d'énergie. »

— M. Berthelot prend à son tour la parole. — « L'existence des hautes températures en principe et la possibilité de les réaliser me paraissent devoir être distinguées avec soin.

En principe, nos théories actuelles indiquent qu'une masse gazeuse donnée peut acquérir une force vive indéfiniment croissante, c'est-à-dire une température illimitée, au moins quand il s'agit des gaz simples, et tant qu'on n'élève aucun doute sur le caractère absolu des lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Sous cette réserve, il n'y aurait d'autre limite concevable que celle qui répondrait à une destruction de nos éléments actuels, transformés soit en des éléments plus simples, soit en la matière éthérée, une et universelle.

Mais, en fait, il se peut que l'intensité des radiations de toute nature, augmentant avec une extrême promptitude à mesure que la température s'élève, et par suite les déperditions de la force vive qui se communique aux milieux environnants devenant de plus en plus consi-

dérables, rendent irréalisable toute température qui passerait une limite voisine des 2500 ou 3000 degrés observés dans les expériences de M. H. Sainte-Claire Deville.

L'extrême difficulté que l'on rencontre lorsqu'on veut réaliser des températures très-élevées s'est manifestée à moi dans des expériences que je poursuis depuis plusieurs années.

Il s'agit de l'échauffement d'une masse gazeuse soumise à une compression brusque, de façon à transformer directement en chaleur la force vive du choc. En principe cette transformation est illimitée, de telle sorte que l'on conçoit la possibilité de porter ainsi un gaz à une température illimitée, par une sorte d'échauffement interne, qui réalise de la façon la plus directe la transformation de la force vive en chaleur, et consécutivement en mouvements chimiques.

Une formule bien connue des mathématiciens indique la température théorique que l'on pourrait réaliser par une compression donnée.

J'ai fait construire dans cette vue un appareil dans lequel la chute d'un mouton de 500 kilogrammes, tombant d'une hauteur comprise entre 1 et 5 mètres, comprime subitement, par l'intermédiaire d'un piston d'acier, une masse gazeuse de 50 centimètres cubes, renfermées dans un tube d'acier de 1 centimètre carré de section. La température que l'on devrait réaliser dans cette sorte de briquet à gaz, si toute la force vive du mouton se changeait en chaleur aux dépens de la masse gazeuse, s'élèverait à plusieurs centaines de milliers de degrés. J'ai fait divers essais avec cet appareil, au Collége de France; mais les résultats auxquels je suis parvenu ont été fort entravés jusqu'ici par la flexion et l'écrasement des tubes d'acier soumis au choc de l'énorme masse du mouton.

En général, il n'est pas possible de communiquer à la matière, sous une forme et par un procédé quelconques, une force vive croissant d'une manière illimitée; on ne peut ni faire rendre à un instrument un son d'une acuïté indéfiniment croissante, ni donner à un projectile une vitesse de projection ou de rotation indéfinie, quels que soient les artifices mécaniques employés pour communiquer la force vive. La difficulté de produire de très-hautes températures par les procédés dont nous disposons : sources de chaleur extérieure, courant électrique, énergie solaire concentrée, réactions chimiques, compression brusque des gaz, etc., rentre dans le même ordre d'idées. Mais il ne me paraît pas qu'on puisse transporter, avec quelque probabilité, les limites auxquelles s'arrête notre impuissance à un milieu différant autant que le Soleil de tout ce qui nous entoure. »

Dans un autre endroit de sa note, que nous n'avons pu transcrire faute de place, M. Berthelot pense que la température moyenne de la surface du soleil, nécessairement supérieure à celle du foyer qui en dérive, doit surpasser 2500 degrés. Voici qui ne s'accorde pas avec les 1350 degrés de M. Violle.

— Méridienne de Biskra, en Algérie. Note de M. Roudaire.

— M. Ch. Monestier, par la voie de M. Ch. Robin, réclame comme lui appartenant l'idée d'avoir le premier pensé à *unir* le sulfure de carbone aux alcalis et au goudron pour en diminuer *la volatilité* trop prompte. M. Dumas ajoute en notes que M. Monestier aurait dû dire *mêlé* et que les alcalis ne modifient pas la volatilité du sulfure de carbone, mais seulement le goudron. Quoi qu'il en soit des critiques de M. Dumas, l'auteur des sulfo-carbonates, M. Monestier, a l'avantage sur lui d'avoir des résultats et des expériences que suit une commission du Conseil général de l'Hérault.

« On peut modifier, dit M. Monestier, la volatilité du sulfure de carbone et doser ses effets en le combinant aux alcalis et au goudron.

Ainsi employé, cet agent précieux ne présente aucun danger, ni pour l'opérateur ni pour la vigne; il peut être très-utilement employé à des doses très-faibles et, par conséquent, peu dispendieuses. C'est sur plusieurs centaines de milliers de souches que ce procédé a été appliqué depuis six mois. »

— M. Lecoq de Boisbaudran publie une note sur l'emploi du sulfure de carbone enfermé dans des petits tubes fermés par un bout, mais ouverts par l'autre et seulement bouchés avec un brin d'herbe, afin que le sulfure de carbone ne puisse sortir du tube que lentement. C'est toujours le même système déjà connu, plus ou moins heureusement modifié.

— M. Scheurer-Kestner signale le parti avantageux que l'on pourrait tirer de l'emploi de

la charrée de soude pour détruire le Phylloxera. La charrée serait mêlée au sulfate d'ammoniaque.

— Le docteur Decaisne adresse un mémoire ayant pour titre : « Théorie tellurique de la dissémination du choléra et son application aux villes de Lyon, Versailles et Paris en particulier.

— Sur un point de la théorie des fonctions abéliennes; par M. Halphen. Mémoire présenté par M. Hermite.

— Mémoire d'analyse par M. Fouret présenté par M. Chasles.

— Sur le degré d'exactitude de la formule de Simpson, relative à l'évaluation approchée des aires. Note de M. Chevilliet, présentée par M. Resal.

— Méthode nouvelle pour déterminer l'indice de réfraction des liquides. Note de MM. Terquem et Trannin.

— Sur les phénomènes électrostatiques dans les piles; par M. Alfred Angot.

— Sur l'évaporation des liquides à des températures supérieures au point d'ébullition. Note de M. D. Gernez, présentée par M. H. Sainte-Claire Deville.

— Sur la phosphorescence du phosphore, du soufre et de l'arsenic; par M. Joubert. — L'auteur a trouvé que la phosphorescence spéciale au phosphore, qui lui doit son nom, n'appartient pas exclusivement à ce corps; l'arsenic et le soufre peuvent la manifester dans certaines conditions, c'est-à-dire quand on élève la température et qu'on augmente la pression.

— Sur de nouveaux appareils dits *accéléromètres* destinés à étudier les phénomènes de combustion des poudres; par MM. Deprez et H. Serret.

— Sur un calcul intestinal d'esturgeon; par MM. Delachanal et Mermet. — Ce calcul renferme pour 100, assez exactement, 84 de ce phosphate bibasique à 2 équivalents d'eau, qui se rencontre si souvent dans les calculs intestinaux, et 15 de matière organique, avec quelques traces d'acide sulfurique, de chaux, de magnésie, d'alumine et d'oxyde de fer.

Mais, ce qui mérite peut être d'être remarqué au point de vue de la composition des eaux de la mer Caspienne et de celles du Volga ou de ses autres affluents, c'est la présence de la lithine en quantité notable dans ce calcul, où l'on a pu non-seulement reconnaître cette base au spectroscope, mais la doser. On a trouvé 0.0008 de lithine, représentant par conséquent, en phosphate de lithine, plus d'un millième du poids du calcul.

— M. Prat a remarqué que l'acide phénique ne conserve les corps morts qu'autant que celui-ci ne peut s'évaporer ou disparaître dans les liquides. S'il en est autrement, la putréfaction, un moment arrêtée, reprend sa marche avec une rapidité beaucoup plus grande, et les corps, dans ces conditions, subissent toujours la transformation en *gras de cadavre*.

— M. Schiaparelli se félicite de savoir qu'on se dispose à imprimer les observations d'étoiles filantes faites par M. Coulvier-Gravier. Nous dirons à ce sujet qu'on lui avait proposé de les imprimer, et qu'il s'y est toujours refusé fortement. M. Saigey disait à ce propos : « Il a bien raison, car jamais il ne pourra et ne saura rien tirer de cette masse de chiffres. » Ajoutons que cela coûtera plus de 30,000 francs; or, dépenser une pareille somme pour imprimer du Coulvier-Gravier ce serait une véritable folie.

— Sur la structure de l'appendice caudal de certaines larves d'ascidies; par M. A. Giard.

— M. Daremberg, à propos de la dernière communication de MM. Bergeron et L'hôte, sur un empoisonnement par le plomb, écrit que M. Bouchard avait déjà trouvé comme eux le plomb jusque dans le cerveau.

Séance du 6 juillet. — M. de Candolle est confirmé dans son élection par M. le Président de la République, pour remplir la place d'associé étranger, laissée vacante par le décès de M. Agassiz.

— M. d'Abbadie fait une motion à propos du procès-verbal : c'est que des remerciments soient adressés à MM. les secrétaires perpétuels pour leur assiduité à avoir assisté à toutes les séances de la commission du passage de Vénus. Il demande, en outre, un remerciment spécial pour M. Dumas, président de la commission, dont le zèle et l'intelligence ont assuré le départ des cinq expéditions que, grâce à l'Académie des sciences, la France envoie dans des stations lointaines.

— Il paraît que tous ces compliments ne sont pas du goût de M. Le Verrier; car, vers la fin de la séance, il profite d'une réclamation de M. Fizeau contre M. Janssen, pour demander la parole. Voici ce que rapporte la *Revue Scientifique* : « A ce moment M. Le Verrier se lève. — Un membre propose aussitôt le comité secret qui n'est pas accepté. M. Le Verrier attaque, avec amertume, la commission du passage de Vénus, les dispositions qu'elle a prises, etc. M. Dumas rappelle, en répliquant, que M. Le Verrier s'est abstenu de prendre part aux travaux de la commission. « Ce n'est pas à vous de faire remarquer mon absence! » s'exclame M. Le Verrier. »

Bien entendu le *Compte-Rendu* ne dit pas un mot de cet incident.

— Une discussion s'est aussi engagée à propos du dernier rapport de M. Bouley sur le Phylloxera. — M. Charles Robin a lu une note sur le parasitisme et la contagion. M. Robin regrette que l'on se soit servi du mot contagion. Des animaux ou des végétaux qui vivent et s'accroissent aux dépens de la substance d'autres êtres, engendrent des affections de diverses sortes qui tendent à se propager par le développement même des parasites, mais il n'y a pas, dans ce cas, contagion proprement dite. M. Robin tient à dire que, sous ce rapport, il ne partage pas les vues de la commission du Phylloxera. Il n'aurait jamais assimilé la contagion phylloxérique à la contagion bovine. Ajoutons que les journaux d'agriculture n'approuvent pas du tout ce que vient de faire l'Académie des Sciences. Voiçi, entre autres, un passage de la chronique de M. Barral. « Si nous approuvons, en thèse générale, la pensée qui a inspiré les commissaires de l'Académie, nous croyons que tous les viticulteurs seront d'accord avec nous pour dire que le but a été dépassé. Il n'appartient pas à l'illustre corps savant de trancher certaines questions, comme, par exemple, d'allouer pour toute indemnité, à un propriétaire dont on arracherait les vignes, une année de revenu. Que signifie aussi la prescription de désinfecter le sol sur sa circonférence et dans toute son étendue par des procédés chimiques appropriés? Quel est le chimiste qui oserait aujourd'hui, sans aucune expérience préalable, indiquer un procédé approprié? Enfin, la propagation du phylloxera ne peut pas être regardée comme une contagion. Nous craignons bien que, dans cette circonstance, l'Académie des Sciences ne soit sortie de la réserve et de la haute sagesse qui doivent toujours caractériser ses décisions. »

— Recherches sur la dissolution : cristallisation, précipitation, dilution; par M. Berthelot. (Suite.)

— Sur le spectre de la comète de Coggia; par le P. Secchi. — Nous avons constaté, le 18 et le 19 juin, que le spectre à bandes du carbone se développe considérablement, la bande verte restant toujours la plus vive, pendant que, dans la comète de Temple, la bande la plus vive était le jaune. Cela prouverait que les combinaisons des gaz ne sont pas rigoureusement les mêmes pour toutes les comètes.

— M. le colonel Laussedat rappelle qu'il est le premier qui ait proposé la photographie en astronomie. L'appareil, dit-il, qu'il a imaginé en 1860 pour observer photographiquement l'éclipse de Soleil du 18 juillet, en Algérie, lors de son voyage avec M. Aimé Girard qui opérait lui-même, et qu'il a encore proposé le *premier* en février 1870, pour l'observation du passage de Vénus, époque à laquelle la commission n'avait même pas pensé à la photographie (le rapport de M. Laugier le prouve), est identiquement celui que la commission a adopté. Il est en passe de devenir un instrument régulier d'Observatoire, et déjà on en a installé un à Cambridge (E. V.), pour l'observation journalière du Soleil.

— M. Fouque envoie son procédé manuel pour manier sans danger et employer sans inconvénient pour la vigne le sulfure de carbone.

« Depuis plus de dix ans, dit-il, j'emploie le sulfure de carbone pour la fabrication de la glace. J'en ai employé pour cet usage et vendu pour tuer les charançons plus de 25,000 kilogrammes. »

— Sur les surfaces osculatrices; par M. W. Spottiswoode.

— Réponse aux observations de M. Combescure; par l'abbé Aoust.

— Hélioscope. Note de M. Prazmowski, présentée par M. J. Janssen.

— Sur la diffusion de la lumière et l'illumination des corps transparents; par M. J. L. Soret.

— Sur la formation des taches solaires; par M. Tacchini.

— Recherches sur les transmissions électriques à travers les corps ligneux; par M. Th. du Moncel.

— Sur l'embryogénie des Rhizocéphales; par M. A. Giard.

— Sur les glandes accessoires mâles de quelques animaux, et sur le rôle physiologique de leur produit; par M. P. Hallez.

— Du mouvement dans les étamines du Sparrmannia africana; par M. E. Heckel.

— Sur l'existence des Diatomées dans différentes formations géologiques; par l'abbé Castracane. Note envoyée par le P. Secchi.

— Calcaire carbonifère des Pyrénées. Marbre de Saint-Béat et du Mont (Haute-Garonne). Note de M. F. Garrigou.

— Sur une flûte néolithique trouvée par M. Ed. Piette. — Cette flûte est en os, percée de deux trous parfaitement ronds, très-soigneusement forés, un peu versants sur les bords extérieurs. Avec un pareil instrument, on ne peut émettre que quatre sons. L'art de la musique était donc à cette époque tout à fait rudimentaire dans les Pyrénées. Cette flûte a été trouvée dans la caverne de Gourdan (Haute-Garonne).

— Sur une gale de cheval à caractère intermittent; par M. Mégnin.

— Recherches expérimentales sur l'action de l'eau injectée dans les veines, au point de vue de la pathogénie de l'urémie; par M. Picot.

— Analyse des bières et malts; par M. Ch. Mène. — « Appelé récemment, à l'occasion d'une Exposition de produits alimentaires, à analyser un certain nombre de bières et de substances premières, » etc., etc. Il paraît que le spirituel chimiste a largement puisé dans le buffet des substances alimentaires et que l'Académie n'est pas à la fin de ses analyses.

— Sur l'orage extraordinaire de grêle qui s'est abattu sur le département de l'Hérault dans la nuit du 27 au 28 juin; par M. J. Gay. — Voici le résultat des renseignements que j'ai pu recueillir sur la marche de l'orage. « L'orage paraît être né sur la frontière de l'Aude et de l'Hérault, auprès de Saint-Pons, dans la montagne Noire. Il s'est dirigé ensuite O.-S.-O.-E.-N.-E, passa vers 11^{h}.30 au nord de Béziers, atteignit Pézenas et Montagnac sur la rive droite, s'infléchit légèrement vers le sud au contact des hauteurs de Valhanquès, puis, à partir de Montpellier, suivit à peu près exactement la ligne de chemin de fer de Montpellier à Nîmes et alla mourir enfin aux environs de Nîmes. La largeur du fleuve de grêle paraît avoir été de 8 à 10 kilomètres environ ; mais il n'a été réellement désastreux que sur une largeur moindre. C'est sur sa rive gauche que l'orage paraît avoir eu sa plus grande intensité; là, la grêle est tombée très-serrée, très-grosse, pendant quinze à dix-huit minutes. Les récoltes sur cette ligne sont entièrement perdues : les communes d'Adissan, Tressan, Vendemian, Grabels, Castelnau, Baillargues, Lunel-Viel sont signalées comme absolument dévastées. A Castelnau-les-Lez, à 4 kilomètres de Montpellier, j'ai vu le dimanche soir, dix-sept heures après l'orage, des grêlons plus gros qu'une noix; les vignes et les moissons sont perdues. Sur certains points les arbres sont dénudés comme en hiver. Montpellier même s'est trouvé sur la droite du courant; la grêle y était moins grosse et a duré moins longtemps qu'à quelques centaines de mètres au nord.

Il semble d'ailleurs que, indépendamment de cette direction générale, il y ait eu dans le courant orageux des inégalités comparables à celles qu'on observe dans un fleuve rapide. Des bandes presque épargnées se trouvent entre deux bandes ravagées : ainsi l'École d'agriculture de la Gaillarde n'a presque pas souffert; quelques vitres seulement, sur sa vaste façade, exposée sans protection à l'ouest, sont brisées, tandis qu'à Montpellier les serres du Jardin des plantes ont 2 ou 300 vitres brisées et, de l'autre côté, à Grabels, la récolte est absolument perdue. Dans sa longueur, l'orage paraît avoir eu également des redoublements d'intensité et de durée.

En résumé, la direction générale de l'orage, sauf quelques légères déviations occasionnées par le relief du sol, a été rectiligne et O.-S.-O.-E.-N.-E. Il a traversé complétement le département de l'Hérault sur une longueur de 160 kilomètres, dans un intervalle de deux heures et demie à trois heures, soit 50 à 60 kilomètres à l'heure. Je manque toutefois de renseignements précis sur l'heure où l'orage est né près de Saint-Pons et celle où il a pris fin un peu

au sud de Nîmes; le chiffre relatif à sa vitesse n'est donc qu'approximatif. Des évaluations, qui ne paraissent pas exagérées, portent la perte en vin, due à l'orage, dans le département de l'Hérault à 2,500,000 hectolitres, soit, à 20 francs l'hectolitre, 50,000,000 de francs. Une circonstance intéressante à noter, c'est que, samedi soir, la mer, auprès de Montpellier, était violemment agitée, bien que le temps fût calme, et les pêcheurs annonçaient un violent orage pour la nuit. Le tonnerre est tombé à Montpellier; j'ignore s'il est tombé ailleurs. »

Tel a été cet orage, le plus violent dont on se souvienne dans le pays.

Séance du 13 juillet. — M. Chatin, dont le décret du Président de la République approuve l'élection, prend place parmi ses confrères de la section de Botanique.

— M. Le Secrétaire perpétuel annonce à l'Académie la perte qu'elle a faite dans la personne de M. Angstrœm, Correspondant de la section de Physique depuis le 22 décembre 1873. Il avait été élu en remplacement de feu M. Hansteen. M. le Président, en rappelant les travaux de l'illustre correspondant, se fait l'interprète des regrets de l'Académie.

— Observations au sujet de la dernière note de M. Tacchini et du récent mémoire de M. Langley; par M. Faye.

— Des actions chimiques autres que des réductions métalliques produites dans les espaces capillaires; par M. Becquerel. — A l'aide d'une simple membrane, du papier parchemin ou du collodion désséché, séparant deux solutions différentes convenablement choisies, on parvient à produire des oxydes, des silicates, des aluminates en petits cristaux.

Nous sommes étonnés que M. Becquerel n'ait pas cherché encore à deviner la formation du diamant. Nous signalons cet oubli à son habile préparateur M. A. Guérout.

— Observations au sujet de l'établissement d'une mer intérieure en Algérie; par M. de Lesseps.

— Mémoire sur la classification chronologique des formations; par M. de Chancourtois.

— Sur quelques applications aux courbes du second degré du théorème d'Abel, relatif aux fonctions elliptiques; par M. H. Léauté.

— Toujours des communications sur le Phylloxera. — MM. Bourgeois, Chefdebien, Guignet, Solacroup, Catzaros, André, J. Cacomont et la Société des mines et usines de Sambre et Meuse envoient leurs observations plus ou moins ingénieuses.

— M. Élie de Beaumont voudrait qu'on essayât la *neige* contre le Phylloxera.

« Chaque année, dit-il, j'entends les agriculteurs et les amis de l'agriculture signaler comme un bienfait une chute abondante de neige ou déplorer son absence. La neige, en séjournant sur le sol et en fondant à sa surface, en inonde toutes les cavités et y fait périr une foule d'insectes et de petits animaux nuisibles. On pense, en outre, qu'elle contient des sels azotés qui sont propres à fertiliser le sol, auquel la fusion de la neige les abandonne.

Je me suis demandé si le *Phylloxera vastatrix* ne serait pas du nombre de ces petits êtres malfaisants dont la neige, convenablement aménagée, pourrait contribuer à nous débarrasser. L'aménagement consisterait à relever, avant le dégel, toute la neige tombée sur une vigne et à en faire des tas au pied des ceps. Ces tas fonderaient beaucoup plus lentement que n'aurait fait la neige répandue uniformément sur la vigne. La fusion lente et prolongée de chaque tas de neige distillerait, pour ainsi dire goutte à goutte, au pied de chaque cep, toute l'eau qu'il renfermerait. Il serait facile, avant l'hiver, au moyen d'une bêche, de disposer la terre en forme de petites cuvettes dont les ceps occuperaient le fond, et d'y faire même à l'aide d'un plantoir, un trou vertical par lequel l'eau de fusion de la neige pénétrerait jusqu'aux racines de la vigne avec ses principes fertilisants.

La quantité de neige qui tombe chaque année est variable; mais, dans bien des circonstances, la neige entassée au pied des ceps suffirait pour donner à chacun d'eux un arrosement lent de 5 à 6 litres d'eau glacée qui imbiberait et inonderait, pour une ou plusieurs semaines, le sol, où sont plongées les racines. L'*inondation* du sol d'une vigne ayant été signalée comme le moyen le plus certain de la préserver du Phylloxera, on peut croire que, dans beaucoup de cas, cette petite inondation passagère ne serait pas tout à fait inefficace.

Cette pratique peu dispendieuse n'empêcherait d'ailleurs l'emploi d'aucune des substances

toxiques ou bitumineuses dont on a proposé de se servir pour empoisonner ou éloigner le Phylloxera.

— M. Hoyvel adresse des observations au sujet d'un projet d'une mer intérieure en Algérie.

— M. Tchébichef, nommé membre associé étranger, adresse au Président ses remercîments dans les termes suivants :

Saint-Pétersbourg, le 6 juillet 1874.

« Votre lettre m'apprend que la célèbre Académie des Sciences de Paris a daigné m'honorer du titre de membre associé étranger. Je ne puis trop me féliciter de cette nomination. Elle m'associe au corps des savants éminents de ce pays de France qui, dans tous les temps, fut le foyer de lumière et à qui l'Europe entière doit ses premières notions de justice et de fraternité. Veuillez, Monsieur, exprimer à vos célèbres confrères ma profonde reconnaissance pour la haute distinction dont j'ai été honoré. »

— Note relative au viriel de M. Clausius; par M. F. Lucas.

— Note relative à la théorie des surfaces osculatrices; par M. Spottiswoode.

— Remarques sur les observations pyrhéliométriques de Pouillet. Réponse aux critiques de M. Faye; par M. Duponchel.

— Sur l'achromatisme chimique; par M. Prazmowski.

— Deuxième note sur la conductibilité électrique des corps ligneux; par M. Th. du Moncel.

— Note sur les indications fournies par les thermomètres conjugués dans le vide; par M. Marié-Davy.

— Recherche qualitative de l'arsenic dans les substances organiques et inorganiques; par MM. Mayençon et Bergeret. — Ce procédé est fondé sur une réaction de l'hydrogène arsénié, sur le bichlorure de mercure. Si l'on humecte un morceau de papier de soie avec une solution de bichlorure de mercure et qu'on l'expose, humide, à la vapeur d'hydrogène arsénié, il se produit d'abord une tache *jaune citron* qui se fonce ensuite jusqu'au *jaune brun pâle*.

Sur du papier préparé de la même façon l'hydrogène antimonié donne naissance à une tache *brun gris*.

Ces deux réactions sont très-tranchées; on ne saurait les confondre l'une avec l'autre.

Quant à la sensibilité du procédé elle peut s'exprimer par $^1/_{120,000}$. A l'aide de ce procédé on peut déceler la présence de l'arsenic dans beaucoup de réactifs où il n'était pas soupçonné.

— Action de la chaleur sur les carbures isomères de l'anthracène et leurs hydrures. Note de M. Ph. Barbier. — « Pour résumer mes expériences en ce qui touche la génération des trois carbures isomères, anthracène, phénanthrène, tolane :

1° Ces trois carbures peuvent être formés avec le toluène;

2° Je n'ai réussi par aucune voie à les changer *directement* les uns dans les autres;

3° Les trois hydrures isomériques fournissent : le benzyle, du toluane par voie humide, du phénanthrène par voie sèche; le tolyle liquide, de l'anthracène avec une proportion notable de phénanthrène; le benzyltoluène, de l'anthracène avec une trace de phénanthrène. »

— Nouvelles expériences sur la locomotion humaine; par M. Marey.

— Nouvelles recherches expérimentales sur l'inflammation et le mode de production des leucocytes du pus; par M. J. Picot. — L'auteur a vu pendant l'inflammation les éléments cellulaires du tissu conjonctif se détruire pour faire place aux globules du pus, qui cependant ne leur empruntent rien pour leur formation.

— Action des sels des acides biliaires. Note de MM. V. Feltz et E. Ritter; présentée par M. Ch. Robin. — Les auteurs ont expérimenté le glycocholate, le taurocholate et un mélange de ces deux sels de soude dans les proportions qui se rencontrent dans la bile de bœuf. Ils constatent qu'à poids égaux ces composés donnent, à peu de chose près, les mêmes résultats; seule l'influence des doses est à prendre en sérieuse considération. — *A forte dose*, des injections de 2 à 4 grammes de sels biliaires entraînent toujours la mort des animaux dans un temps plus ou moins court, mais avec des symptômes toujours identiques : vomissements, abaissement de température, ralentissement du pouls, etc., etc.

— Observations sur les premières phases du développement du *Pelobates fuscus*; par M. G. Moquin-Tandon.

— Analyse des échantillons de vins qui figuraient à l'exposition du Pavillon du Progrès ; par M. Ch. Mêne. — Tous les meilleurs crûs ont passé par le laboratoire de cet avisé chimiste.

— Sur le tonnerre en boule pendant l'orage du 9 juillet; par M. Gaultier de Claubry.

FAITS DIVERS.

Voici les promotions et nominations dans la Légion d'honneur, qui ont été faites à la suite de l'Exposition de Vienne, par le Président de la République, sur la proposition du ministre de l'agriculture et du commerce, et du ministre de l'instruction publique, présidents de la Commission supérieure des expositions internationales, et en date du 7 juillet dernier (1).

« Sont promus dans l'ordre national de la Légion d'honneur, savoir :

Au grade de commandeur :

MM. Barbedienne, fabricant de bronzes à Paris, admis à l'Exposition de Vienne en 1873 (Groupes VII et X). Diplôme d'honneur. — Officier du 30 juin 1867.

Mame (Alfred), éditeur à Tours (Indre-et-Loire), admis à la même Exposition. Hors concours. — Officier du 16 août 1863.

Au grade d'officier :

MM. Merle, fabricant de produits chimiques à Alais (Gard), admis à la même Exposition (Groupe III). Diplôme d'honneur. — Chevalier du 24 janvier 1863.

Braquenié (Alexandre), de la maison Braquenié frères, fabricant de tapis à Aubusson et à Paris (Groupe V). Médaille de progrès. — Chevalier du 28 janvier 1863.

Schulz (Emile), fabricant de soieries à Lyon (Groupe V). Diplôme d'honneur. — Chevalier du 14 novembre 1855.

Servant (A.), fabricant de fourrures à Paris (Groupe V). Diplôme d'honneur. — Chevalier du 24 janvier 1863.

Durenne (Antoine), fabricant de fontes d'art à Sommevoire (Haute-Marne) (Groupe VII). Diplôme d'honneur. — Chevalier du 24 janvier 1863.

Rouvenat, bijoutier-joaillier à Paris (Groupe VII). Hors concours. — Chevalier du 14 novembre 1855.

Poussielgue-Rusand (Placide), fabricant d'orfévrerie religieuse à Paris (Groupe XXIII). Diplôme d'honneur. — Chevalier du 16 août 1863.

Sont nommés :

Chevaliers :

Groupe I.

M. Laveissière (Jules), fondeur et fabricant de métaux à Paris. Diplôme d'honneur.

Groupe III.

MM. Dehaynin (Félix), fabricant de produits chimiques à Paris. Médaille de progrès.

Bardy (Charles), chimiste à Paris. Diplôme d'honneur et médaille de progrès.

Poirrier (A.), fabricant de couleurs à Paris. Diplôme d'honneur.

Groupe IV.

M. Groult jeune, fabricant de pâtes alimentaires à Paris. Hors concours.

Groupe V.

MM. Basquin (Hector), fabricant de broderies à Saint-Quentin. Médaille de progrès.

Bloch, de la maison Blin et Bloch, fabricant de draps à Elbeuf; ancien fabricant de draps à Bischwiller (Alsace). Médaille de progrès.

(1) *Journal officiel* du 10 juillet 1874.

MM. Catteau (Pierre), fabricant de tissus à Roubaix (Nord). Médaille de progrès.
Demar (Laurent-Léon), fabricant de draps à Elbeuf. Hors concours.
Dubu (Achille), directeur de la maison J.-B. Martin, fabricant de velours à Tarare. Médaille de progrès.
Duplan, fabricant de tapisseries à Aubusson (Creuse). Médaille de progrès.
Gautier (Jules), fabricant de velours à Lyon. Diplôme d'honneur.
Gillet père, fabricant de soieries à Lyon et à Saint-Chamond. Diplôme d'honneur.
Herbelot (Pierre-François), fabricant de dentelles à Calais. Médaille de progrès.
Lelarge (F.), fabricant de tissus à Reims. — Médaille de progrès.
Mazure (Louis), fabricant de tissus pour ameublements à Roubaix. Médaille de progrès.
Palluat du Besset (H.), fabricant de soies grèges et ouvrées à Lyon. Diplôme d'honneur.
Pinaud (Juste), chapelier à Paris. — Médaille de progrès.
Tabourier (Louis), fabricant de tissus de nouveautés à Paris. Médaille de progrès.

Groupe VI.

MM. Arthus (Frédéric), de la maison A. Houette et Comp., fabricant de cuirs à Paris. Diplôme d'honneur.
Bayvet (Adolphe), de la maison Bayvet frères, fabricant de maroquin à Choisy-le-Roi. Diplôme d'honneur.
Soyer, fabricant de cuirs à Paris. Hors concours.

Groupe VII.

MM. Attarge (Désiré), chef de l'atelier de la maison Barbedienne à Paris. — Médaille de coopération.
Béchet (Auguste), de la maison Monduit, Béchet et Comp., fabricant de plomberie d'art. Diplôme d'honneur.
Christofle (Paul), fabricant d'orfévrerie à Paris. Diplôme d'honneur.
Cornu (Eugène), fabricant de bronzes à Paris. Diplôme d'honneur.
Fontenay (Prosper-Eugène), fabricant de bijouterie à Paris. Diplôme d'honneur.
Mignon, administrateur de la Société des hauts-fourneaux et fonderies du Val-Dosne. Diplôme d'honneur.
Servant (G.), fabricant de bronzes à Paris. Médaille de progrès.
Thiébaut fils, fabricant de bronzes à Paris. Diplôme d'honneur.

Groupe IX.

MM. Collinot (E.), fabricant de faïences artistiques à Paris. Médaille de progrès.
Deck (Joseph-Théodore), fabricant de faïences artistiques à Paris. Diplôme d'honneur.
Feil (Charles), fabricant de flint et crown-glass pour objectifs astronomiques. Diplôme d'honneur.

Groupe XI.

M. Bécoulet (Charles), fabricant de papier à Paris. Hors concours.

Groupe XII.

MM. Dumont (Victor), dessinateur industriel à Paris. Médaille de progrès.
Hachette (Georges) de la maison Hachette et Comp., libraires-éditeurs à Paris. Diplôme d'honneur.
Lemoine (H.), éditeur de musique à Paris. Médaille d'honneur.
Masson (Georges), libraire éditeur à Paris. Diplôme d'honneur.

Groupe XIII.

MM. Binder (Jules), de la maison Binder frères, fabricant de voitures à Paris. Diplôme d'honneur.
Deny (L.), fabricant de machines à Paris. Diplôme d'honneur.
Tulpin (F.), de la maison Tulpin frères, fabricant de machines à Rouen. Diplôme d'honneur.
Wehyer (A.), administrateur de la Société centrale de construction de machines à Pantin. Médaille de coopération.

Groupe XIV.

MM. Haas (B.) jeune, fabricant d'horlogerie à Paris et à Besançon. Hors concours.
Nachet (Alfred), opticien à Paris. Diplôme d'honneur.

Groupe XVIII.

MM. Fouquet, ingénieur de la Société de construction des Batignolles. Médaille de coopération.
Villeminot, statuaire à Paris. Médaille de coopération.

Bien des travailleurs méritants ont été oubliés, et nous renvoyons, pour que nos abonnés en jugent, à la liste des récompenses décernées par le jury de Vienne, que nous avons publiée dans notre numéro d'octobre 1873, pour le groupe III seulement.

Dans le groupe III, par exemple, il y a une liste de six exposants qui ont obtenu des diplômes d'honneur, dont on a injustement écarté pour la croix : Coupier, Ch. Girard, Ch. Lauth, et une autre liste, dans les médailles de progrès, de manufacturiers très-importants qui ont toujours figuré avec honneur dans les expositions précédentes et qui méritent la croix depuis longtemps, ou une promotion, si, parmi eux, il y en a déjà de décorés. Citons au hasard dans cette liste : Armet de Lisle, Ch. Camus, John Casthelaz, Coignet, Cournerie, Desmoutis, Ch. Meissonnier, Tissier fils, Thomas, le premier et le seul introducteur de la fabrication de l'industrie de l'alizarine artificielle en France.

Enfin, ne pouvait-on pas honorer cette fois les pharmaciens qui font de si grands progrès dans leur modeste profession si bêtement pourchassée (1), dans la personne de Nativelle, un des leurs, l'auteur de la digitaline cristallisée et pure, qui a reçu le prix Orfila de 6,000 francs pour cette brillante découverte. Cette nomination dans la Légion d'honneur avait ce double avantage qu'elle était parfaitement justifiée et ne faisait aucun jaloux dans la profession, ce dernier n'exerçant pas et ne portant ombrage à personne.

Espérons donc un supplément pour plus tard.

La conservation des fruits.

Il existe des espèces de fruits que l'on ne peut pas conserver pendant l'hiver; le contact de l'air les pourrit rapidement. Cependant on sait que des pommes ou des poires, placées au sec sur une planche, de manière qu'elles n'aient entre elles aucun point de contact, peuvent se conserver pendant toute la mauvaise saison. On n'ignore pas non plus que beaucoup de fruits, lorsqu'on les fait bouillir dans une solution de sucre, et qu'on les change ainsi en confitures, ou lorsqu'on les met dans l'eau de-vie, se conservent parfaitement. Mais les cerises, les pêches, les groseilles, les raisins, etc., ne peuvent pas se conserver à l'état naturel; il serait inutile de les traiter à la manière des poires ou des pommes; elles se décomposeraient toujours avec rapidité. La science a montré que l'on peut les conserver dans le vide : on a même conservé par ce moyen des cerises pendant des années entières; mais cette méthode n'est pas très-pratique, et c'est un moyen pratique de conservation pendant l'hiver que l'on a toujours cherché.

Si le problème n'a pas encore été résolu pour toutes les espèces de fruits, il l'a du moins été pour le raisin. La méthode est due à un vigneron francais, qui a réussi à conserver des raisins jusqu'au milieu du mois d'avril; à cette époque, ils étaient encore aussi beaux, aussi frais et aussi savoureux qu'au mois d'octobre. Pendant longtemps, il a gardé le secret sur son procédé, mais il s'est enfin décidé à le rendre public.

Il laisse aussi longtemps que possible les grappes attachées à la vigne, c'est-à-dire jusqu'à la fin d'octobre, et même, si le temps le permet, au commencement de novembre. Il les coupe avant la première gelée, en ayant la précaution d'y laisser adhérer une fraction de tige présentant deux ou trois nœuds au-dessous de la grappe et deux au-dessus. La partie

---

(1) MM. les médecins devraient reconnaître qu'ils sont bien novices dans l'art de formuler et que les pharmaciens leur rendent des services signalés en leur offrant chaque jour des préparations nouvelles, pour lesquelles ils mettent à contribution les derniers progrès de la science. Dr Q.

supérieure est recouverte de cire à sa section, afin d'empêcher l'évaporation des liquides contenus dans les pores du bois. Il enlève ensuite avec précaution les grains qui ne sont pas absolument sains, puis il place alors l'extrémité inférieure de la tige dans une bouteille contenant de l'eau et dans laquelle on a mis un peu de charbon de bois.

Tel est tout le secret du procédé; le charbon empêche l'eau de croupir et la maintient fraîche ainsi que le raisin. La bouteille est bouchée avec un bon bouchon de liége, percé au centre pour laisser passer la tige, et recouvert de cire à cacheter. On place les bouteilles ainsi préparées sur des tablettes dans une chambre bien sèche, en ayant soin de les munir d'un support qui les empêche de tomber par suite du poids de la grappe, et de les écarter convenablement pour qu'elles ne se touchent pas les unes les autres.

Par ce procédé économique, on peut conserver de belles grappes de raisin pendant tout l'hiver et même une partie du printemps; mais il est nécessaire de les examiner de temps en temps, et de couper tous les grains qui sembleraient menacer de se gâter. La chambre où l'on met les bouteilles doit toujours être à une température au-dessus de 0 degré.

Procédés pour changer la couleur des fleurs.

La *Gazette des Campagnes* dit que M. Hueghe a réussi à changer la couleur jaune de la primevère commune en pourpre intense, rien qu'en la transplantant dans un terrain plus riche. Il est, du reste, très-facile de varier la couleur des fleurs en mélangeant certaines substances au sol. Le charbon de bois rend plus foncée la nuance des dahlias, des pétunias et des hyacinthes. Le carbonate de soude donne à ces mêmes fleurs une couleur rouge; le phosphate de soude altère également beaucoup la nuance d'un grand nombre de fleurs.

Encre égyptienne.

Une encre, qui ressemble beaucoup à celle des caractères que l'on trouve sur les papyrus égyptiens, se prépare en faisant dissoudre de la gomme laque dans une solution aqueuse de borax et en ajoutant du noir de fumée pur en quantité convenable. On affirme que cette encre est presque indestructible, qu'elle résiste également bien au temps et aux agents chimiques, et qu'elle est d'un beau noir brillant.

La Pension Pasteur.

A la suite du rapport fait par M. Paul Bert, au nom d'une Commission de députés de l'Assemblée nationale, chargée d'examiner un projet de loi du gouvernement par lequel il propose d'accorder une récompense nationale à M. Pasteur, pour l'importance des travaux de ce savant, l'Assemblée nationale avait à voter sur les conclusions du rapport de sa Commission, qui approuvait la mesure à l'unanimité (voir ce rapport dans le *Journal officiel* des 12 et 13 juillet 1874).

C'est dans la séance du 18 juillet que ce vote a eu lieu (voir *Journal officiel* du 19 juillet).

PROJET DE LOI.

« Article 1er. — Il est accordé à M. Pasteur une pension annuelle et viagère de 12,000 fr., à titre de récompense nationale.

Art. 2. — Cette pension sera inscrite au Livre des pensions civiles du Trésor public, avec jouissance à partir de la promulgation de la présente loi; elle ne sera pas sujette aux lois particulières du cumul, elle sera reversible par moitié sur la veuve de M. Pasteur. »

Il y avait 699 membres présents.

532	membres ont voté	pour.
24	— —	contre.
143	— se sont	abstenus.
699		

Parmi ceux qui ont voté pour, nous remarquons MM. Thiers, Gambetta, Jules Grévy,

Em. Arago ; parmi ceux qui se sont abstenus : MM. le duc de Broglie, prince de Joinville, général Changarnier, Naquet, Barodet, Louis Blanc ; parmi ceux qui ont voté contre : MM. Ancelon, qui a combattu le projet, Joigneaux, Peyrat, Greppo.

BREVETS D'INVENTION.

PRODUCTION DE L'ACIDE SALICYLIQUE, AINSI QUE DES ACIDES ISOMÉRIQUES ET HOMOLOGUES PAR L'INFLUENCE DE L'ACIDE CARBONIQUE SUR LES PHÉNOLS ET LES CRESSOLS, OU SUR LE MÉLANGE DES DEUX DERNIERS, EN PRÉSENCE D'ALCALIS ET DE TERRES ALCALINES. — Brevet n° 102565, au sieur docteur H. KOLBE, en date du 6 février 1874.

M. H. Kolbe avait déjà antérieurement opéré la synthèse de l'acide salicylique ($C^7H^6O^3$) en faisant passer un courant d'acide carbonique dans du phénol bouillant où il faisait dissoudre en même temps du sodium. Cette méthode ne paraissant pas assez pratique, M. Kolbe, en vue de remédier à ce défaut, a modifié la réaction de manière à substituer au sodium l'hydrate de ce métal. Il a constaté, de plus, que les hydrates de calcium, de baryum et de strontium, peuvent remplacer l'hydrate de sodium, mais que, par l'emploi de l'hydrate de potasse, on obtient surtout de l'acide para-oxybenzoïque ($C^7H^6O^3$) ou un des acides homologues et isomériques avec l'acide salicylique et l'acide para-oxybenzoïque.

Voici le mode de préparation :

Premier procédé. — Dans une cornue de fer, de verre ou de toute autre substance convenable, on chauffe le phénol et les hydrates solides des alcalis ou des terres alcalines. On maintient quelque temps la température à 185 degrés pour chasser toute l'eau et l'excès de phénol que l'on reçoit dans des vases convenablement disposés. On fait passer ensuite un courant continu d'acide carbonique pur et sec au milieu des matières que renferme la cornue. La formation de l'acide salicylique ou de l'acide para-oxybenzoïque se fait rapidement. La température peut dépasser, à la fin, 200 degrés.

Peu à peu toute la masse devient compacte et l'opération est terminée quand il ne distille presque plus de phénol.

Second procédé. — Il ne diffère du précédent que par la manipulation. Le principe est le même. On prépare d'abord dans une capsule exposée à un feu modéré la combinaison des alcalis ou des terres alcalines, ou d'un mélange des deux avec le phénol, et on chauffe peu à peu, en remuant vivement, jusqu'à ce que toute la masse, entièrement privée d'eau, soit prête pour le traitement suivant. Cette masse, qui est alors déphlegmée autant que possible, est mise dans la cornue et traitée à chaud par un courant continu d'acide carbonique sec.

De cette manière se forment les sels correspondants de l'acide salicylique ou de l'acide para-oxybenzoïque, ou de ces deux acides mélangés, tandis que du phénol se condense dans le récipient et y est recueilli.

Dans les deux cas, quand l'opération est terminée, on extrait par l'eau le résidu de la cornue, puis on précipite par l'acide chlorhydrique ou tout autre acide convenable l'acide salicylique ou para-oxybenzoïque, ou le mélange des deux.

MÉTHODE DE FABRICATION D'ALIZARINE ET D'ISOPURPURINE; par MM. GUSTAVE AUERBACH et THÉODORE GESSERT, en date du 13 avril 1874, sous le n° 102979. (Copie textuelle.)

« Notre invention est relative à une nouvelle méthode de fabrication d'alizarine et de purpurine qui est la suivante :

Nous chauffons l'anthracène avec de l'acide sulfurique à une haute température, nous dissolvons avec de l'eau et nous neutralisons avec un carbonate ou alcali ; puis nous chauffons les sels formés de cette manière avec de la soude ou de la potasse de 150 à 250 degrés, et en précipitant le liquide bleuâtre ou rougeâtre par un acide, nous obtenons l'alizarine ou la purpurine. »

Tel est ce brevet, fort peu explicite, pris en France.

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Emplois agricoles du sel marin; par M. Fréd. Fraisse, secrétaire de la Société centrale d'agriculture de Meurthe-et-Moselle, etc. — Brochure in-8° de 139 pages. — En vente à Paris-Nancy et Strasbourg, chez Berger-Levrault et Comp., éditeurs.

Essai d'un catalogue minéralogique algérien alphabétique et descriptif, avec introduction, résumé géographique et analytique, notes, tableaux de classification naturelle, tableau synoptique, alphabétique et géognostique; par M. A. Papier. — 1 vol. petit in-folio. — Chez M. Challamel aîné, libraire-éditeur, 27, rue de Bellechasse, à Paris.

Traité ou manuel complet théorique et pratique de la distillation de toutes les matières alcoolisables (grains, pommes de terre, vins, betteraves, mélasses, etc.), et contenant la description de tous les appareils connus et en usage dans la pratique. — Ouvrage indispensable aux fabricants d'alcool et aux distillateurs; par M. Charles Stammei, docteur chimiste. — 1 vol. grand in-8° de 450 pages. — Prix : 25 francs.

Des infiniments petits rencontrés chez les cholériques. — Étiologie, prophylaxie et traitement du choléra, avec planches micrographiques; par M. G. Danet. — 1 vol. in 8°, de 160 pages, enrichi de 8 planches hors texte. — Prix : 5 francs. — Chez M. Delahaye (Adrien), place de l'École-de-Médecine, à Paris.

La librairie G. Masson, 17, place de l'École-de-Médecine, vient de publier un Appendice à la **Théorie physiologique de la Musique**, par Helmholtz, où les plus récents travaux de l'auteur sur la question ont été réunis et traduits par M. G. Guéroult. On y trouvera notamment des modifications apportées à la théorie et à la description de l'oreille; des considérations sur l'essence et l'histoire de la musique, et enfin deux notes de M. Guéroult, l'une sur les intervalles musicaux, l'autre sur la règle à calcul acoustique et ses applications.

De la contracture hystérique permanente; par M. Bourneville, ancien interne des hôpitaux de Paris, vice-secrétaire de la *Société anatomique*; et M. Voulet, docteur en médecine. — Brochure in-8°, de 108 pages. — En vente chez M. Delahaye, place de l'École-de-Médecine.

Librairie de Gauthier-Villars, éditeur,

55, quai des augustins, 55.

L'astronomie pratique et les observations en Europe et en Amérique depuis le milieu du XVIIe siècle jusqu'à nos jours; par MM. C. André et G. Rayet, astronomes-adjoints de l'Observatoire de Paris.

Première partie. Angleterre. — 1 vol. in-18 de 180 pages, avec 34 gravures sur bois, supérieurement exécutées, dont 2 coloriées, représentant les protubérances dessinées au spectroscope. — Prix : 4 fr. 50.

Méthodes chimiques pour la recherche des falsifications, l'essai, l'analyse des matières fertilisantes; par Ferdinand Jean, chimiste-essayeur du commerce. — 1 vol. in-18 de 224 pages. — Prix : 3 fr. 50.

Ce petit volume, appelé à rendre de grands services, résume les meilleurs travaux publiés sur l'analyse des engrais, tels que le dosage de l'azote, de l'acide phosphorique, les engrais calcaires, les sels alcalins, les eaux vannes, le sang desséché, les engrais de poisson, etc., etc.

L'auteur, qui est un chimiste praticien recommandable, y a joint des observations tirées de la pratique de son laboratoire et des méthodes lui appartenant.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

45743 Paris. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE, et COCK, rue de Rivoli, 144.

LIBERTÉ. — ÉGALITÉ. — FRATERNITÉ.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE.

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES.

Travaux publiés à l'étranger.

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES.

JOURNAL MENSUEL.

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

393e Livraison. SEPTEMBRE. Année 1874.

SOMMAIRE.

Pages

Recherches expérimentales sur l'action de l'électricité sur les gaz; par Sir B.-C. Brodie (Suite)..... 787

Décomposition électrique du gaz acide carbonique..... 787

Recherches expérimentales sur le procédé Deacon pour la fabrication du chlore; par M. Henry Deacon..... 804

Observations de M. Hasenclever sur ce procédé..... 813

Observations de M. Lamy sur le même procédé..... 814

L'industrie du soufre en Sicile; par M. R. Radau..... 816

Découverte de la digitaline cristallisée; par M. Ch. Nativelle..... 822

Extrait du rapport de M. Buignet. — Nouveaux perfectionnements de l'auteur à son procédé primitif..... 822

Sur un nouveau mode de préparation et quelques propriétés remarquables de l'acide salicylique; par M. H. Kolbe..... 833

Action du chlorure de zinc sur la codéine; par M. C.-R.-A. Wright... 843

Sur le chlorure de narcéine; par le même..... 845

Action du brome sur l'alizarine; par M. W.-H. Perkin..... 847

Académie des sciences..... 850

SÉANCE DU 20 JUILLET. — Sur l'efficacité de la méthode de submersion comme moyen d'amendement de la vigne, en Crimée ; par M. Boutin. — Emploi, contre le Phylloxera, des *résidus d'enfer* des moulins à huile ; par M. Rousseau. — Bolide observé dans la soirée du 18 juillet ; par M. Martin de Brettes, etc., etc..... 850

SÉANCE DU 27 JUILLET. — Action des rayons différemment réfrangibles sur l'iodure et le bromure d'argent ; influence des matières colorantes ; par M. Edmond Becquerel. — Objections au procédé de l'arrachage des vignes pour la destruction du Phylloxera ; par M. Ch. Naudin. — Rapport sur un Mémoire de M. Cauvy. — Sur un cas de maladie charbonneuse guérie par une injection de teinture d'iode ; par M. Cezard. — — Sur la production de deux variétés de soufre octaédrique et prismatique dans le même milieu ; par M. Gernez. — De l'action du bioxyde de cuivre sur l'éther ; par M. A. Guerout. — Sur un dédoublement de la fibrine du sang ; par M. A. Gautier. — — Sur la propriété antiputride de l'huile lourde de houille ; par M. L. Dusart. — M. Wurtz et les Congrès de Lyon et de Lille, etc., etc..... 851

SÉANCE DU 3 AOUT. — Huitième Note sur le guano ; par M. E. Chevreul. — De la

Pages

passivité du fer; par M. P. de Regnon. — Sur le tabac contre le Phylloxera; par M. Portier. — De l'action du chloral sur le sang; par MM. Feltz et E. Ritter. — Observations au sujet des grêlons tombés à Toulouse pendant l'orage du 28 juillet 1874; par M. N. Joly, etc., etc 855

Séance du 10 Aout 1874. — État actuel de l'invasion du Phylloxera dans les Charentes; par M. J. Girard. — Sur l'emploi des déchets de lin contre le Phylloxera; par M. La Perre de Roo. — Vignes phylloxérées traitées par le sable; par M. L. Faucon. — Sur les charbons décolorants et leur production artificielle; par M. Melsens. — Note relative à l'action de la muscarine; par M. L. Prevost (de Genève). — Analyse de divers morceaux de viande de bœuf; par M. Ch. Mène. — Sur l'influence des forêts sur la quantité de pluie que reçoit une contrée; par MM. L. Fautrat et A. Sartiaux, etc., etc..... 857

Séance du 17 Aout. — Sur le projet d'établissement d'une mer intérieure en Algérie; par M. E. Cosson. — Rapport de M. H. Deville sur un Mémoire de M. A. Favre. — Réclamation de M. Laussedat, appuyée par M. Faye, contre le rapport de la Commission du passage de Vénus. — M. Naudin fait une réclamation en faveur de M. Rejou, comme ayant employé le tabac contre le Phylloxera avant M. Portier. — M. Tronc et M. Ch. Juge envoient aussi des notes sur le Phylloxera. — M. Renaux envoie un engrais insecticide. — M. Peyras fait une communication analogue, etc., etc..... 861

Observations relatives au blanchiment des tissus de laine; par M. J. Persoz..... 862

De la fixation des mordants de fer et d'alumine sur les tissus de coton. — Du vaporisage, avec une planche; par M. Schultz..... 866

Action de l'acide nitrique sur la paraffine; produits divers qui en résultent; par M. A.-G. Pouchet..... 868

Revue des méthodes d'analyse de produits industriels; par M. A.-G. Pouchet..... 872

Notices diverses..... 874

Brevets d'invention..... 877

Correspondance..... 878

Publications nouvelles..... 879

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Cours de géologie comparée, professé au Muséum d'histoire naturelle par M. Stanislas Meunier, aide-naturaliste, docteur ès sciences. — 1 vol. in-8°, de 325 pages. — Prix, broché : 6 francs. — Édité par MM. Firmin Didot frères et Comp., rue Jacob, 56, Paris.

Traité des matières colorantes artificielles dérivées du goudron de houille; par P. Bolley et E. Kopp, professeurs de chimie industrielle à l'École polytechnique de Zurich. Traduit de l'allemand et augmenté des travaux les plus récents par le docteur L. Gautier. — Paris, 1874. — 1 vol. grand in-8° de 450 pages, avec 26 belles gravures dans le texte. — Chez Savy, éditeur, 24, rue Hautefeuille. — Prix : 10 francs.

Un Chimiste suisse, de trente ans, élève de MM. les professeurs Bolley et Kopp, cherche une position, soit dans une fabrique de couleurs d'aniline, soit dans un autre établissement, où ses services pourraient être utiles. Il est parfaitement familier avec l'analyse de produits industriels et s'est occupé particulièrement des *couleurs d'aniline* et de l'*alizarine artificielle*, et a été déjà engagé dans la fabrication de produits chimiques et des huiles d'aniline. On prie d'adresser des offres à M. Adolphe Ott, chimiste à Berne (Suisse).

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES
SUR
L'ACTION DE L'ÉLECTRICITÉ SUR LES GAZ (1).

Par Sir B.-C. Brodie, F. R. S.

Décomposition électrique du gaz acide carbonique.

Dans la période de mes premières recherches relatives à l'action de l'électricité sur l'oxygène, qui était le sujet de mon précédent mémoire, il me vint une idée dont je fus frappé. En considérant qu'il ne se convertissait en ozone qu'une petite proportion de la quantité d'oxygène introduite dans le tube d'induction, proportion que j'avais trouvée invariable, quelles que fussent les conditions très-variées des expériences, j'imaginai que si l'on remplaçait par un gaz indifférent la grande proportion d'oxygène qui échappait à l'action électrique, la quantité restante de ce gaz se convertirait peut-être totalement en ozone, et qu'il serait même possible ensuite d'isoler l'ozone par l'enlèvement des gaz diluants. Par exemple, disais-je, en faisant passer par le tube d'induction 100 centimètres cubes d'oxygène, on obtiendrait sans difficultés un gaz dont le titre d'iode serait de 5 centimètres cubes. Cela correspondrait, d'après des expériences déjà faites, à une absorption, par l'hyposulfite de soude, de 10 centimètres cubes d'un gaz contenant sous ce volume la matière de 15 centimètres cubes d'oxygène. Si donc on mélangeait 15 centimètres cubes d'oxygène avec 85 centimètres cubes d'un gaz indifférent, c'est-à-dire d'un gaz sans action sur l'oxygène et inattaquable par l'électricité, et que le mélange fût introduit dans le tube d'induction, les 15 centimètres cubes d'oxygène devraient, dans mon hypothèse, se réduire totalement en ozone, qu'on séparerait en faisant passer le gaz dans une solution d'hyposulfite de soude.

Pour mettre cette idée à l'épreuve de l'expérience, j'essayai dans ces conditions l'action de l'électricité sur un mélange d'oxygène et de gaz acide carbonique. La formation de l'ozone fut immédiate, et je la vérifiai en faisant agir sur le mélange sorti du tube d'induction une solution neutre d'iodure de potassium. Mais en même temps se produisit un fait qui rendait vaine mon expérience, du moins pour le but spécial que je m'étais proposé. En examinant la composition des produits gazeux, j'y constatai une augmentation sensible de la proportion d'oxygène, et je trouvai qu'elle était due à une décomposition de l'acide carbonique en oxygène et oxyde de carbone effectuée dans le tube d'induction. Je ne publiai pas cette expérience ; mais l'appareil que j'avais employé est resté longtemps sur la table de mon laboratoire, et nombre de fois j'ai montré à d'autres chimistes l'usage que j'en avais fait pour l'expérience, ainsi que le résultat qu'il m'avait donné. A une époque plus récente, les pages des *Comptes-rendus* m'ont appris que la décomposition du gaz acide carbonique, sous l'influence de l'électricité, était citée comme une découverte nouvelle. Cependant, si l'on ne considère que le seul fait de la décomposition de ce gaz dans le tube d'induction en oxygène et oxyde de carbone, il eût été parfaitement possible de le prévoir, même à l'époque de mon expérience, non-seulement parce qu'on savait déjà que l'acide carbonique est décomposable par l'étincelle électrique, mais encore parce que Plücker (2) avait observé (circonstance que j'ignorais) que, si le passage de l'électricité a lieu dans le gaz acide carbonique raréfié, le spectre du gaz se change promptement en un spectre d'oxyde de carbone, indiquant une décomposition du gaz acide carbonique. Mais les observations de cet investigateur éminent n'étaient pas de même nature que les miennes ; il n'avait pas à s'occuper de la formation de l'ozone, qui était le point capital de mes recherches et que ses expériences ne pouvaient lui faire découvrir.

Mon expérience ne m'ayant pas donné le résultat que j'en attendais, je la laissai de côté pendant quelque temps, et je la repris plus tard sous une nouvelle forme. Au lieu de faire

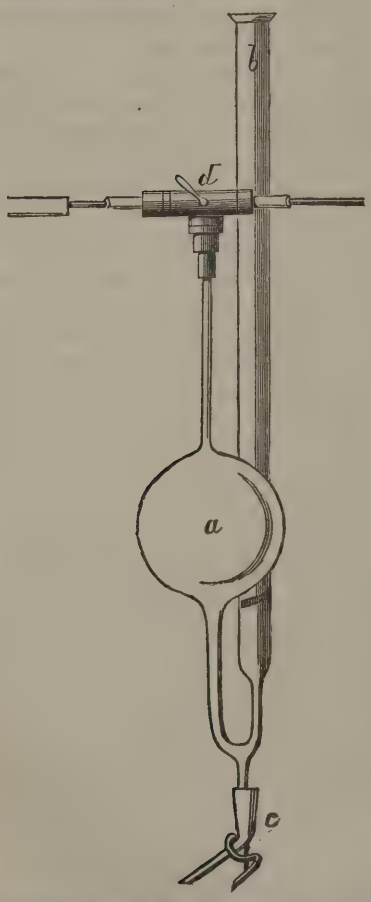
(1) Suite. — Voir *Moniteur scientifique*, livraisons de janvier et de février 1874.
(2) *Poggendorff Annalen*, vol. CV, p. 82.

un mélange d'oxygène et d'acide carbonique, je songeai à l'emploi d'un nouveau procédé qui consistait à engendrer dans l'atmosphère même de l'acide carbonique, par sa décomposition électrique, la quantité d'oxygène qui devait se convertir en ozone. Pour en faire l'essai, j'introduisis dans le tube d'induction de l'acide carbonique pur et sec, et j'examinai les gaz qui résultaient de sa décomposition, estimant l'ozone par le titre du gaz, et déterminant les quantités d'oxygène et d'oxyde de carbone. Cet examen me fit apprécier immédiatement toute la portée de mon expérience dans le problème de l'isolation de l'ozone, et j'en ai fait le point de départ des recherches suivantes, qui se sont étendues graduellement dans plus d'une direction.

Section Ire.

Le sujet peut être convenablement divisé en deux sections. J'exposerai d'abord les résultats de quatre expériences, où les quantités étaient mesurées avec précision ; elles donneront une idée générale de la décomposition qui se produisait, et de mes méthodes d'opération.

Un volume déterminé d'acide carbonique parcourait le tube d'induction, où il subissait l'action électrique. En sortant du tube, le gaz traversait une boule contenant une solution d'iodure neutre de potassium, où sa décomposition donnait la mesure de l'ozone présent dans le gaz. De cette boule, le gaz passait dans une autre contenant une forte solution de potasse caustique qui absorbait l'acide carbonique, tandis que l'oxygène et l'oxyde de carbone y étaient recueillis.



L'acide carbonique était extrait de marbre pur, suivant le procédé usuel, consistant à traiter le marbre par l'acide chlorhydrique dilué dans ce qu'on nomme l'appareil de Kipp. Lavé à grande eau, séché par son passage dans un système de tubes contenant de l'acide sulfurique et de la ponce imprégnée de cet acide, il était recueilli dans un récipient à acide sulfurique. Une description de ce récipient et d'autres appareils servant pour recueillir ou mesurer les gaz est donnée avec détails dans mon précédent mémoire, auquel je renvoie le lecteur sur ce sujet (1). L'acide carbonique, avant d'être passé dans le tube d'induction, était transvasé dans une grande pipette à gaz, qu'il remplissait sous la pression atmosphérique, à une température connue. Les dispositions relatives au tube d'induction étaient exactement les mêmes que dans mes expériences précédentes, ce tube étant toujours placé entre deux séries de petites boules de positions permanentes, contenant de l'acide phosphorique anhydre. La boule qui contenait la solution d'iodure de potassium était aussi de la forme précédemment décrite, Le dessin placé ci-contre représente la boule d'absorption.

Voici une indication des principales pièces dont elle se compose et du fonctionnement de l'appareil :

La pièce *d* est un robinet d'acier à trois voies, semblable à celui de l'aspirateur. Avant l'expérience, la boule *a* était remplie de mercure au moyen du tube *b*, le robinet étant alors ouvert à l'air ; on fermait ensuite ce robinet, et l'on produisait un vide partiel dans la boule, en laissant sortir une quantité suffisante de mercure par l'orifice *c* d'un tube de caoutchouc, habituellement fermé par une emboîture. On introduisait la solution de potasse caustique dans la boule d'absorption en la versant dans le tube *b*. La partie supérieure de la boule et le tube capil-

(1) *Philosophical Transactions* (*loc. cit.*), p. 437.

laire qui la surmonte étaient remplis de la solution, sauf un intervalle d'environ 12 millimètres au-dessous du robinet, dont on évitait ainsi le contact avec l'alcali.

Au début de l'expérience, l'appareil était soigneusement nettoyé avec de l'acide carbonique, la connexion avec la boule d'absorption étant fermée, et le gaz s'introduisant par une des voies du robinet.

Après l'introduction du gaz à expérimenter dans la pipette, et les observations nécessaires pour en obtenir la mesure, on le faisait passer par aspiration, avec une vitesse convenable, par le tube d'induction, et l'on produisait facilement cet effet en ouvrant la communication avec l'intérieur de la boule et laissant sortir du mercure. L'absorption est d'abord très-rapide, et l'on doit prendre quelques précautions pour ne pas exposer la surface de la solution à l'action subite d'une trop grande quantité de gaz. Quand le courant électrique s'est établi, l'iode ne tarde pas à se montrer dans la boule à titration, et bientôt on recueille une quantité sensible de gaz permanent dans l'appareil d'absorption. Lorsque la pipette avait fourni tout son gaz au tube d'induction, le courant était momentanément suspendu, et cette première pipette était remplacée par une seconde à laquelle s'appliquait le même procédé. Dans chaque expérience on employait ainsi le gaz acide carbonique fourni par cinq pipettes.

Après l'achèvement de cette partie de l'expérience, la boule d'absorption était mise en communication avec l'aspirateur décrit dans mon premier mémoire, et l'on y faisait passer le gaz pour le mesurer. On introduisait ensuite dans la boule d'absorption une petite quantité d'une solution alcaline d'acide pyrogallique, et le gaz était réaspiré de l'aspirateur dans la boule d'absorption, où on le laissait séjourner jusqu'à ce que son volume devînt invariable; il était alors renvoyé dans l'aspirateur pour y être mesuré une seconde fois : la différence entre les deux mesures donnait le volume de l'oxygène dans le gaz. Le volume total d'oxygène, dû aux changements qui se sont produits dans le tube d'induction, est représenté par la somme de cette différence et du titre du gaz. Enfin, on faisait passer le gaz soit en totalité, soit en partie, dans un eudiomètre d'une capacité connue, on y ajoutait de l'oxygène et l'on faisait détoner le mélange; la contraction qui résultait de la combinaison fournissait une nouvelle mesure qui servait de contrôle à la première, car l'oxygène qui disparaît par la contraction est le volume d'oxygène nécessaire pour rétablir le gaz dans sa condition primitive et reconstituer l'état de choses qui a été détruit dans le tube d'induction. Je ne m'étendrai pas davantage, en ce moment, sur ce qui concerne l'analyse du gaz, me réservant de signaler plus tard quelques particularités; mais la SECTION II ci-après fournira des preuves de l'identité substantielle des résultats qu'on obtient par ces deux manières de mesurer le volume de l'oxygène. Dans le fait, cependant, la méthode par l'emploi de l'eudiomètre est la plus exacte.

La table suivante contient les résultats des quatre expériences déjà mentionnées; elles furent faites avec la même pile et le même pouvoir électrique, dans des conditions semblables, ou du moins dans lesquelles je n'avais l'intention de produire aucune différence.

La colonne I donne le volume de l'acide carbonique qui a parcouru le tube d'induction, évalué en centimètres cubes à 0 degrés, sous la pression de 760 millimètres, comme tous les autres volumes de gaz dans ces expériences; la colonne II donne le volume du gaz qui n'est pas absorbé par la potasse; la colonne III, le titre du gaz; la colonne IV, l'oxygène absorbé par le pyrogallate de potasse; la colonne V, l'oxygène total trouvé par le premier mode de mesure, c'est-à-dire la somme du titre et du gaz absorbé par le pyrogallate; et la colonne VI, la contraction que produit la détonation dans l'emploi du second mode de mesure.

EXPÉRIENCES	I Acide carbonique.	II Gaz inabsorbé.	III Titre.	IV Gaz absorbé par le pyrogallate.	V Oxygène total.	VI Contraction.
1	1413	29.89	2.44	7.98	10.42	10.49
2	1385	26.67	1.55	7.08	8.63	8.88
3	1347	37.66	1.61	10.99	12.60	13.47
4	1390	54.99	3.38	15.60	18.98	19.80

Si, maintenant, nous supposons que les deux tiers de la somme du titre et du gaz inabsorbé soient de l'oxyde de carbone, ce qui est à peu près vrai, mais non exactement, nous aurons pour la quantité d'oxyde de carbone qui s'est formé, et, par suite, pour celle de l'acide carbonique qui s'est décomposé dans le tube d'induction, respectivement dans ces quatre expériences :

(1) 21.56
(2) 18.81
(3) 26.18
(4) 38.92

d'où nous concluons pour la valeur proportionnelle, c'est-à-dire la quantité pour 100 d'acide carbonique décomposé :

(1) 1.52
(2) 1.35
(3) 1.94
(4) 2.68

Nous trouvons pareillement que, sur 100 volumes d'acide carbonique qui ont traversé le tube d'induction, le titre d'iode a pour valeur dans les quatre expériences :

(1) 0.17
(2) 0.11
(3) 0.12
(4) 0.12

Nous trouvons encore que, sur 100 volumes de la somme du titre et du gaz inabsorbé, le titre d'iode a les quatre valeurs respectives :

(1) 7.54
(2) 5.44
(3) 4.10
(4) 5.79

Et que, sur 100 volumes d'oxygène formé dans le tube d'induction, évalué par la méthode de contraction que suppose la dernière colonne, les valeurs du titre d'iode sont :

(1) 23.29
(2) 17.47
(3) 11.97
(4) 17.05

Le titre sur 100 volumes de la somme du titre et du gaz inabsorbé est un peu plus élevé que le titre sur 100 volumes d'oxygène pur auquel j'étais arrivé dans mes premières expériences, dans lesquelles la valeur maximum de ce titre était 6.52 pour 100, et cependant la différence n'est pas considérable ; mais le titre sur 100 volumes de l'oxygène ainsi engendré par la décomposition de l'acide carbonique dans le tube d'induction est à peu près triple de cette valeur ; et la proportion, sur 100 parties, de l'oxygène converti en ozone, est respectivement dans les quatre expériences :

(1) 69.87
(2) 52.41
(3) 35.91
(4) 51.15

Ces remarques supposent, non-seulement que l'ozone ainsi produit dans la décomposition de l'acide carbonique est un ozone essentiellement de même qualité que celui qui est formé par l'action de l'électricité sur l'oxygène pur, mais en outre qu'il ne s'y est associé aucune substance capable de décomposer l'iodure de potassium. Mais ces suppositions pourraient bien être incorrectes, car nous ne connaissons rien qui puisse les garantir contre ces deux objections : d'une part, il existe peut-être plusieurs variétés d'ozone, et, d'une autre part, dans une telle expérience, il peut se former par oxydation de l'acide carbonique un oxyde de carbone d'un degré plus élevé, analogue dans ses propriétés aux peroxydes organiques des acides bibasiques et capable de décomposer l'iodure de potassium. Jusqu'à ce que ces questions soient élucidées, nous ne pouvons tirer de nos expériences aucune conclusion positive.

Dans des recherches précédentes, j'ai constaté certaines réactions de l'ozone, de nature quantitative et définie, comportant des évaluations exactes qui permettent de distinguer l'ozone de tout autre gaz, de le reconnaître et de l'estimer. Parmi ces réactions, la suivante est peut-être la plus sûre et la plus caractéristique (1).

Lorsque l'oxygène qui a subi l'action électrique dans le tube d'induction est passé par une solution d'hyposulfite neutre de soude, il y éprouve une diminution de volume, et l'hyposulfite en absorbe un volume égal au double du volume qui serait occupé par la quantité d'oxygène absorbée, dans des circonstances semblables, quand un égal volume du même gaz traverse une solution d'iodure neutre de potassium. Cette épreuve fut appliquée, dans le cas dont il s'agit, de la manière suivante :

Cinq pipettes du gaz acide carbonique électrisé (la capacité de chaque pipette étant de 290^{cc}.8) furent passées successivement à travers une boule contenant une solution d'iodure neutre de potassium, et par cette opération le titre du gaz fut estimé. L'acide carbonique fut ensuite, comme ci-dessus, absorbé dans la boule d'absorption, et le gaz inabsorbé fut introduit dans l'aspirateur et mesuré. Mes expériences précédentes ont démontré que le volume de l'oxygène électrisé n'est pas affecté par le passage de ce gaz à travers une solution d'iodure neutre de potassium.

La première colonne de la table suivante donne le titre T du gaz ; la colonne II, le volume V du gaz qui n'est pas absorbé par la potasse dans le passage des cinq pipettes de gaz à travers la solution d'iodure de potassium ; la colonne III, le volume V_1 du gaz qui n'est pas absorbé dans le passage d'un égal volume du gaz électrisé à travers la solution d'hyposulfite de soude ; la colonne IV, la différence $V - V_1$ de ces deux volumes ; et la colonne V, le rapport $R = \frac{V - V_1}{T}$ de cette différence au titre du gaz. La force de la solution d'hyposulfite de soude employée dans ces diverses expériences était très-variée, mais, comme dans mes premières expériences, sans effets appréciables dans les résultats.

I T	II V	III V_1	IV $V - V_1$	V $R = \frac{V - V_1}{T}$
2.44	29.89	26.37	3.52	1.44
1.55	26.66	23.56	3.10	2.00
3.69	67.93	62.17	5.76	1.55
3.69	67.93	60.22	7.71	2.08
3.47	64.94	56.78	8.16	2.35
3.47	64.94	57.49	7.45	2.14
1.61	37.66	34.51	3.15	1.95
3.38	54.99	48.94	6.05	1.79
1.94	43.50	39.46	4.04	2.08
1.06	39.04	36.84	2.20	2.07
4.34	59.49	52.96	6.53	1.50
3.47	47.33	40.86	6.47	1.86

Pour juger de la valeur que je devais attacher à ces expériences, où les écarts de la moyenne sont considérables, j'ai calculé l'erreur probable du résultat par la méthode des moindres carrés, comme je l'avais fait pour les tables de mon premier mémoire. Les données de ce calcul sont les suivantes :

(1) *Philosophical Transactions*, *loc. cit.*, p. 473.

$R = \frac{V - V_1}{T}$	DIFFÉRENCES DE LA MOYENNE.	CARRÉS DES DIFFÉRENCES.
1.44	— 0.46	0.2116
2.00	+ 1.00	0.0100
1.55	— 0.35	0.1225
2.08	+ 0.18	0.0324
2.35	+ 0.45	0.2025
2.14	+ 0.24	0.0576
1.95	+ 0.05	0.0025
1.79	+ 0.11	0.0121
2.08	+ 0.18	0.0324
2.07	+ 0.17	0.0289
1.50	— 0.40	0.1600
1.86	— 0.04	0.0016
Moyenne = 1.90		Somme = 0.8741

Le nombre de ces expériences est 12.

L'erreur probable du résultat $= 0.6745 \sqrt{\frac{0.8741}{12 \times 11}} = 0^{cc}.054.$

Par suite, l'erreur probable d'une seule expérience $= \sqrt{12} \times 0.054 = 0^{cc}.19.$

On voit donc que, d'après ces expériences, il y a des chances égales pour que la vraie valeur du rapport $\frac{V - V_1}{T}$ soit comprise entre 1.95 et 1.85, et pour qu'elle tombe en dehors de ces limites. On voit aussi que, d'après la valeur calculée 0.19 de l'erreur probable d'une seule expérience, on peut s'attendre à trouver qu'une moitié des valeurs de ce rapport données par la table ci-dessus sont comprises entre les limites 2.09 et 1.71. Dans le fait, sur les douze valeurs, on en trouve sept comprises entre ces limites et cinq en dehors.

Si l'on considère le peu d'exactitude que semble comporter, d'une manière relative, la méthode d'expérimentation, en même temps que la petite quantité de gaz à laquelle elle s'appliquait, on ne peut être surpris que l'erreur probable du résultat surpasse très-notablement celle qu'avaient donnée, dans mes recherches précédentes, des opérations analogues sur l'oxygène électrisé, et qui était seulement $0^{cc}.017$ pour un groupe de 17 expériences; les limites de la valeur probable étaient 2 et 2.04, ce qui s'accordait avec la théorie, tandis que, dans le cas actuel, la valeur 2 n'est même pas comprise entre les limites trouvées. Ces dernières expériences ne fournissent donc pas absolument de nouveaux points d'appui à la théorie développée dans mon Mémoire précédent. Cependant, cette théorie a été pleinement démontrée par des méthodes indépendantes; et de l'examen comparatif des résultats nous inférons avec une entière confiance que la réaction fondamentale est ici la même que dans le cas des expériences sur l'oxygène pur, mais que les nouvelles expériences sont affectées de l'influence d'une cause constante qui a pour effet d'abaisser la valeur moyenne du rapport R.

Cette cause doit se trouver dans une absorption d'oxygène par la solution fortement alcaline employée dans la boule d'absorption pour enlever l'acide carbonique au mélange gazeux. Il est vrai que le gaz qui a traversé l'hyposulfite de soude et celui qui a traversé l'iodure de potassium ont été soumis, sous ce rapport, au même traitement; et si les deux solutions alcalines absorbaient dans ces deux cas la même quantité d'oxygène, la différence des volumes des gaz, qui est le numérateur de la fraction $\frac{V - V_1}{T}$, ne serait pas modifiée par cette circonstance. Mais les deux quantités absorbées ne peuvent être égales, car le volume relatif de l'oxygène est beaucoup plus grand dans le second gaz que dans le premier, et, par conséquent, l'absorption est plus grande dans l'iodure de potassium que dans l'hyposulfite de

soude. Or, la contraction que subit le gaz inabsorbé par la détonation avec l'oxygène nous fournit une mesure indépendante de l'oxygène total qui s'est formé dans le tube d'induction ; et si nous prenons la moyenne des valeurs que nous obtiendrons ainsi pour l'oxygène total dans le gaz, nous trouverons qu'en moyenne la somme du titre et de l'oxygène absorbé par le pyrogallate de potasse est sensiblement moindre que la contraction. Toutefois, cette particularité n'est sensible qu'autant que l'on prend les moyennes des valeurs, différentes causes accidentelles d'erreurs pouvant affecter les valeurs individuelles. La table ci-dessous représente les valeurs obtenues dans 14 expériences.

La colonne I donne la somme de l'oxygène absorbé par le pyrogallate de potasse et du titre du gaz ; la colonne II, la contraction du gaz par la détonation avec l'oxygène, les résultats étant calculés sur des volumes égaux de gaz dans ces deux expériences respectivement.

I	II	I	II
15.76	16.17	12.60	13.47
14.49	14.62	16.83	17.62
11.20	10.78	16.10	17.68
10.53	10.84	11.80	12.05
9.21	9.75	17.34	18.42
10.42	10.49	3.20	3.61
8.63	8.89	14.96	15.42
		Somme = 172.17	Somme = 179.81

Ce tableau nous apprend que, pour 100 volumes d'oxygène sortis du tube d'induction, estimés par la contraction, on ne trouve que 95.8 volumes estimés par l'autre méthode, montrant une diminution d'un peu plus de 4 pour 100 due à l'absorption de ce gaz par la solution alcaline dans la boule d'absorption, ou à quelque cause équivalente. Une autre cause qui agit dans la même direction que la précédente est l'absorption de l'oxygène par la solution alcaline d'iodure de potassium, absorption très-petite et cependant appréciable, comme cela résulte de mes premières recherches.

Comme la question de l'identité de l'ozone ainsi formé par l'action de l'électricité sur l'acide carbonique, avec l'ozone qu'on obtient pareillement de l'oxygène, a une grande importance dans ses rapports avec la présente recherche, et comme d'ailleurs la comparaison de la diminution de volume que subit le gaz électrisé en traversant l'hyposulfite neutre de soude avec le titre du gaz fournit l'épreuve la plus satisfaisante qui soit en notre pouvoir pour admettre ou rejeter cette identité, je n'hésite à soumettre aux appréciations de la Société les résultats de deux séries d'expériences comparatives dans lesquelles la diminution de volume du gaz électrisé dans son passage par l'hyposulfite de soude est calculée respectivement dans deux hypothèses : 1° dans l'hypothèse que l'oxygène total formé dans le tube d'induction est égal à la somme du titre et du gaz absorbé par le pyrogallate de potasse ; 2° dans l'hypothèse que l'oxygène total est égal à la contraction que le gaz, après son passage dans l'hyposulfite de soude, subit par la détonation avec l'oxygène. Ces résultats sont donnés par les deux tables suivantes ; les expériences qui se rapportent au même numéro sont comparables entre elles, parce qu'elles ont été faites avec des portions d'un même gaz.

La colonne I de la première table ci-dessous donne le titre T du gaz ; la colonne II, le volume V_1, absorbé par le pyrogallate de potasse dans le cas de l'expérience avec l'hyposulfite de soude, — c'est-à-dire l'oxygène présent dans le gaz après son passage dans la solution d'hyposulfite, suivant ce mode d'estimation ; la colonne III, la somme du titre du gaz et de l'oxygène absorbé par le pyrogallate dans le cas de l'expérience avec l'iodure de potassium, — c'est-à-dire l'oxygène total formé dans le tube d'induction d'après cette méthode d'estimation ; la colonne IV donne la différence de ces volumes $V - V_1$, — c'est-à-dire le gaz absorbé

par l'hyposulfite de soude, conformément à la même méthode ; enfin, la colonne V donne le rapport r de cette différence au titre du gaz.

I

EXPÉRIENCES	I / T	II / V_1	III / V	IV / $V - V_1$	V / $r = \frac{V - V_1}{T}$
1	1.61	7.91	12.60	4.69	2.91
2	3.38	9.74	18.98	9.24	2.71
3	3 43	8.87	17.34	9.47	2.76
4	1.94	9.53	14.96	5.43	2.80
5	4.34	9.91	20.41	10.50	2.42
					Moyenne = 2.72

On trouve, pour l'erreur probable du résultat, 0.055, et pour les limites de l'erreur probable :

$$2.72 + 0.05 = 2.77,$$
$$2.72 - 0.05 = 2.67,$$

le nombre théorique 3 étant extérieur à ces limites.

Dans la seconde table, la valeur C de la colonne III est la contraction produite par la détonation avec l'oxygène après le passage dans l'hyposulfite, considérée comme l'oxygène total formé dans le tube d'induction (1), la valeur $r = \frac{C - V_1}{T}$ de la dernière colonne étant calculée dans cette hypothèse.

II

EXPÉRIENCES	I / T	II / V	III / C	IV / $C - V_1$	V / $r = \frac{C - V_1}{T}$
1	1.61	7.91	13.50	5.59	3.41
2	3.38	9.74	20.32	10.58	3.10
3	3.43	8.87	18.59	9.72	2.83
4	1.94	9.53	15.07	5.54	2.85
5	4.34	9.91	22.23	12.32	2.84
					Moyenne = 3.01

On trouve, en conséquence :

Erreur probable du résultat $= 0.6745 \sqrt{\frac{0.257}{5 \times 4}} = 0.076$;

et pour les limites de l'erreur probable :

$$3.01 + 0.08 = 3.09,$$
$$3.01 - 0.08 = 2.93.$$

Nous avons aussi pour l'erreur probable d'une seule expérience :

(1) Après avoir écrit ce qui précède, j'ai constaté que le gaz inabsorbé contient une très-petite proportion d'hydrogène. Mais dans les conditions où les expériences étaient faites, cette proportion est tout à fait minime, et elle ne peut avoir sur la contraction une influence assez sensible pour qu'il y ait à en tenir compte dans les conclusions. Le sujet sera discuté à fond dans un prochain mémoire. B.-C. B. (16 mars 1874).

$$\sqrt{5} \times \text{erreur probable du résultat} = \sqrt{5} \times 0.076 = 0.17.$$

ce qui donne pour les limites probables du rapport correspondantes à une seule expérience.

$$3.01 + 0.17 = 3.18,$$
$$3.01 - 0.17 = 2.84,$$

sur les cinq valeurs données par les expériences, il en est deux qui tombent hors de ces limites.

Si, dans ces deux tables, on compare les quantités totales d'oxygène estimées par les deux méthodes, en additionnant respectivement les nombres contenus dans les deux colonnes III, on trouve, pour la quantité estimée par contraction, 89cc.71, contre 84cc.21 estimés par l'autre méthode. Ces quantités sont proportionnelles aux nombres 100 et 93.95. Le nombre 93.95 est au-dessous de la moyenne donnée par les quatorze expériences considérées précédemment, celle-ci étant 95.80; et nous pouvons remarquer que la valeur du rapport r dans la première table est au-dessous de la moyenne du même rapport dans le système des quatorze expériences, laquelle a pour valeur 2.9. Mais les expériences dont ces deux tables donnent les résultats sont en trop petit nombre pour mériter autant de confiance que les précédentes.

Ces expériences ont l'avantage de combler une lacune dans la succession des faits précédemment établis, en ce qu'elles démontrent que, non-seulement le gaz absorbé par l'hyposulfite a un volume double du volume de l'oxygène absorbé par l'iodure neutre de potassium, mais, en outre, qu'il consiste dans une quantité triple d'oxygène, et seulement d'oxygène.

Je puis ajouter ici que, lorsque l'acide carbonique électrisé a traversé une solution d'hyposulfite de soude rendue fortement alcaline par une addition de carbonate de soude, la diminution de son volume est la même que dans le cas d'une solution neutre, — résultat bien différent de celui qui a été observé sur l'oxygène électrisé (1), et qui est dû sans doute à la présence d'une grande proportion d'acide carbonique. On verra que ce dernier gaz modifie encore d'autres réactions.

Dans mon précédent Mémoire, j'ai considéré comme un des points particuliers de mes recherches l'action de l'ozone sur le protochlorure d'étain (2), et j'ai montré qu'ici l'oxydation effectuée par l'ozone est égale en valeur à trois fois le titre du gaz, et qu'il se produit dans le volume du gaz une diminution égale au double du titre. La démonstration que j'ai donnée de ces faits me semble parfaitement valide ; mais ils n'étaient pas faciles à vérifier, parce qu'il était difficile de séparer les effets de l'ozone de ceux de l'oxygène qui lui est associée. Mais dans le mode actuel d'expérimentation, où l'ozone est si abondamment dilué d'acide carbonique, tandis que la quantité d'oxygène y est relativement très-petite, l'influence de l'oxygène associé est réduite à un minimum, et l'on peut dire que l'oxydation et la diminution de volume sont dues à l'ozone seul. C'est un point suffisamment établi par la concordance des résultats d'expériences dans des conditions très-variées. L'oxydation effectuée par le passage de l'ozone était estimée de la manière suivante.

Avant l'expérience, on prenait une quantité de la solution d'étain égale à celle sur laquelle on devait opérer; on la versait d'une pipette dans un volume déterminé d'une solution normale d'iode, et l'excès d'iode était estimé par titration avec l'hyposulfite de soude. Après l'exrience, une semblable estimation était faite avec la solution d'étain qui avait été traversée par le gaz, et l'oxydation effectuée avait pour mesure la différence des deux titrations. Une pipette de gaz acide carbonique électrisé était employée pour chaque expérience, et le gaz traversait 10 centimètres cubes de la solution d'étain. Les expériences furent faites successivement, mais dans les mêmes circonstances de température et de pression atmosphérique, de sorte qu'on opérait toujours sur un même volume de gaz; mais la force de la solution était variée.

La première colonne de la table ci-dessous donne la force de la solution, mesurée par le volume d'oxygène nécessaire pour effectuer l'oxydation complète de 1 centimètre cube de la

(1) *Philosophical Transactions* (*loc. cit.*), p. 468.
(2) *Philosophical Transactions*, (*loc. cit.*), p. 479.

solution donnée. La colonne I contient le titre T du gaz (1); la colonne II, l'oxydation S effectuée dans la solution d'étain; et la colonne III, le rapport r de cette oxydation au titre de la solution.

Dans l'expérience 5, la boule contenant la solution d'étain était plongée dans la glace; les autres expériences étaient faites à la température de l'air, d'environ 16 degrés.

EXPÉRIENCES	FORCE de la SOLUTION.	I $\frac{}{T}$	II $\frac{}{S}$	III $\frac{}{r = \frac{S}{T}}$
1	15.4	2.8	7.59	2.71
2	15.4	2.8	7.87	2.81
3	4.2	2.8	7.90	2.83
4	4.2	4.73	13.56	2.87
5	4.2	4.73	12.77	2.70
6	0.84	4.73	12.66	2.72
				Moyenne = 2.77

Dans les deux expériences suivantes, outre l'oxydation effectuée, la diminution de volume du gaz résultant de son passage dans la solution d'étain était déterminée et mesurée, comme dans les premières expériences, avec l'hyposulfite de soude. La colonne IV donne le volume total V du gaz qui n'est pas absorbé par la potasse dans le passage du gaz électrisé à travers la solution d'iodure de potassium; la colonne V donne pareillement le volume V_1 du gaz inabsorbé après le passage du gaz électrisé à travers la solution d'étain; la colonne VI, la différence $V - V_1$ de ces deux volumes, c'est-à-dire le volume du gaz absorbé par la solution d'étain; enfin, la colonne VII, le rapport R de cette différence au titre du gaz. Deux pipettes de gaz furent employées dans ces expériences.

EXPÉRIENCES	FORCE de la SOLUTION	I $\frac{}{T}$	II $\frac{}{S}$	III $\frac{}{r = \frac{S}{T}}$	IV $\frac{}{V}$	V V_1	VI $\frac{}{V - V_1}$	VII $\frac{}{R = \frac{V - V_1}{T}}$
1	4.2	3.22	8.87	2.75	56.07	49.94	6.13	1.9
2	2.1	3.22	8.68	2.69	56.07	50.25	5.82	1.8

La densité du gaz ainsi absorbé par le protochlorure d'étain peut être calculée au moyen de ces données. Soit Δ cette densité, celle de l'oxygène étant prise pour unité, nous aurons pour la valeur de Δ, dans les deux expériences respectivement :

$$(1) \qquad \Delta = \frac{8.87}{6.13} = 1.45,$$

$$(2) \qquad \Delta = \frac{8.68}{5.82} = 1.49;$$

elle est donc égale environ à une fois et demie la densité de l'oxygène. Il faut observer que cette valeur de Δ, telle que nous l'obtenons ici, est tout à fait indépendante du « titre » et ne peut ainsi être affectée par aucune erreur qui eût été commise dans l'estimation du titre.

Les volumes des gaz sur lesquels nous opérions dans ces expériences étaient assurément beaucoup trop petits pour qu'il fût possible d'en attendre des résultats parfaitement concluants. J'inclinerais cependant à conjecturer que la dépression de la moyenne 0.72, au-

(1) Le titre et l'oxydation, dans les colonnes I et II, sont évalués en centimètres cubes de l'hyposulfite de soude employé dans leur estimation.

dessous de la valeur théorique, est réellement attribuable à une diminution de l'oxydation, laquelle serait elle-même un effet de la dilution de l'ozone dans le gaz carbonique. Les deux expériences suivantes, où la solution d'étain était excessivement diluée, ont donné un nombre beaucoup plus bas pour l'oxydation.

FORCE de la SOLUTION	I $\frac{}{T}$	II $\frac{}{S}$	III $r = \frac{S}{T}$
0.42	3.24	8.18	2.51
0.21	3.24	7.98	2.45

Les quatre expériences qui suivent furent faites sur un gaz électrisé obtenu en faisant passer, par le tube d'induction, un mélange formé de 1 volume d'oxygène et de 4 volumes de gaz acide carbonique; S et T sont le poids en grammes de l'oxygène trouvé par titration.

EXPÉRIENCES	I $\frac{}{T}$	II $\frac{}{S}$	III $r = \frac{S}{T}$
1	0.0084	0.0273	3.25
2	0.0079	0.0241	3.05
3	0.0079	0.0257	3.26
4	0.0073	0.0242	3.29

Dans l'expérience 3, la concentration de la solution du sel d'étain était double de ce qu'elle était dans les deux expériences précédentes; dans l'expérience 4, cette solution était diluée avec un sixième de son volume d'une forte solution d'acide chlorhydrique. Ces circonstances n'ont pas influé sur la réaction; mais les résultats sont très-différents quand on opère pareillement sur l'oxygène électrisé. Trois expériences ainsi faites sur ce gaz, dans lesquelles la force de la solution était la même que dans les expériences 1 et 2, donnèrent respectivement 5.89, 6.49 et 7.14 pour la valeur du rapport $\frac{S}{T}$.

La conclusion à tirer de ces expériences, prises en connexion avec celles de mon précédent Mémoire sur le même sujet, c'est que l'oxydation effectuée dans une solution de protochlorure d'étain par le gaz oxygène est considérablement diminuée et retardée lorsque l'oxygène est dilué dans une grande proportion de gaz acide carbonique, tandis que l'oxydation effectuée par l'ozone dans le protochlorure d'étain n'est pas effectuée par une telle dilution. L'influence qu'exerce ici le gaz carbonique, et qui a pour effet d'opposer un obstacle à la combinaison de l'oxygène, est comparable à la propriété qu'il possède d'éteindre les combustions, lors même que l'air n'en contient que de faibles proportions.

Si l'on fait passer de l'ozone, obtenu de l'oxygène pur, à travers une solution d'acide iodhydrique, d'un tel degré de concentration que 8 centimètres cubes de la solution ne contiennent pas moins que 1 gramme d'iode, on trouve que la valeur moyenne de l'oxydation résultante est double de celle qui a lieu dans le passage d'un égal volume du même gaz à travers une solution d'iodure neutre de potassium (1). Mais cette oxydation est considérablement réduite lorsque l'oxygène électrisé est dilué dans une grande proportion d'acide carbonique; c'est ce que démontrent les expériences suivantes, dans lesquelles le gaz introduit dans le tube d'induction était un mélange de 1 volume d'oxygène et de 9 volumes de gaz

(1) *Philosophical Transactions*, *loc. cit.*, p. 462.

acide carbonique. Une pipette, d'une capacité d'environ 100 centimètres cubes, était employée pour la mesure du gaz. La température et la pression étaient constantes pendant toute la durée des expériences.

La colonne I donne le degré de concentration de l'acide iodhydrique employé; la colonne II, le titre T d'une pipette du gaz pris par l'iodure de potassium, ce titre étant représenté par le nombre de centimètres cubes d'hyposulfite de soude nécessaires pour la titration; la colonne III, le titre S d'une pipette du gaz qui a traversé l'acide iodhydrique, ce titre étant représenté comme le précédent; la colonne IV donne le rapport R de l'oxydation effectuée dans l'acide iodhydrique à l'oxydation effectuée dans l'iodure neutre de potassium, c'est-à-dire le rapport $\frac{S}{T}$.

L'oxydation indépendante effectuée, dans ces circonstances, par l'oxygène mêlé à l'ozone ne doit avoir qu'une très-petite valeur, car dans une expérience conduite de la même manière, où une boule contenant la solution d'acide iodhydrique était placée à la suite de la boule d'iodure neutre employée pour la titration du gaz, il n'y eut absolument aucune oxydation effectuée par le passage de l'oxygène dans la seconde boule; j'ai donc pensé que je n'avais pas à tenir le moindre compte de cette oxydation. Du reste, les expériences étaient conduites comme celles qui ont été relatées ci-dessus. Dans le cas des quatre dernières expériences de la table, je n'ai pas conservé les notes des degrés de concentration de l'acide iodhydrique.

I — DEGRÉ DE CONCENTRATION DE LA SOLUTION d'acide iodhydrique employé.	II — T	III — S	IV — $R = \frac{S}{T}$
1 gramme d'iode dans 3 centimètres cubes.....	26.2	41.5	1.54
— — 6 —	26.2	38.8	1.47
— — 6 —	26.2	39.2	1.48
— — 6 —	26.2	40	1.52
— — 12 —	26.2	38.7	1.47
— — — —	26.2	37.5	1.42
— — — —	20	28.7	1.4
— — — —	14	21.5	1.53
— — — —	14	22.5	1.6
— — — —	27.7	42	1.51
			Moyenne = 1.49

On voit par ces résultats que l'oxydation effectuée par l'ozone, largement dilué d'acide carbonique, est exactement intermédiaire entre l'oxydation effectuée dans de l'iodure neutre de potassium et celle qui est effectuée dans de l'acide iodhydrique de même concentration par l'ozone non dilué. Lorsque, dans les expériences sur l'oxygène électrisé, la concentration de la solution d'acide iodhydrique est moindre que celle qui est indiquée par 1 gramme d'iode pour 16 centimètres cubes de la solution, l'oxydation effectuée se trouve très-sensiblement diminuée, et il paraîtrait (les expériences ne permettent pas de se prononcer avec certitude sur ce point) qu'elle diminue d une manière progressive en même temps que la concentration, et qu'ainsi elle peut approcher (sans jamais absolument atteindre) de la valeur de l'oxydation effectuée dans l'iodure neutre de potassium; la plus petite oxydation que j'aie obtenue dans mes expériences par une extrême dilution, étant égale à cette valeur multipliée par $1\ ^1/_{10}$. Mais, dans nos expériences actuelles, la réaction a un caractère différent: elle est parfaitement définie, non sujette à varier comme celle que nous venons de considérer dans le cas de l'oxygène électrisé.

Nous n'avons pas besoin de conclure que les influences qui produisent les variations

dans le premier cas sont inactives dans le cas actuel, et nous dirons seulement que l'influence de la dilution de l'ozone est tellement prédominante qu'elle efface les autres et les rend insignifiantes dans le résultat total. Les expériences étaient faites avec un gaz dont un dixième était de l'oxygène, le reste étant de l'acide carbonique. Dans le cas, cependant, de deux expériences faites sur un gaz dérivé de l'acide carbonique pur, 1.71 et 1.79 furent obtenus pour la valeur du rapport $\frac{S}{T}$. Il est vraisemblable que la réaction peut varier suivant le degré de dilution de l'ozone et la proportion des différents gaz avec lesquels il est mélangé, de même qu'elle varie avec le degré de dilution de l'acide iodhydrique. Faisant encore usage de la notation employée dans mes deux précédents Mémoires (1) (auxquels je renvoie le lecteur pour leur explication), en addition aux deux formes de la décompositoin de l'ozone par l'acide iodhydrique qui y sont mentionnées, savoir: $r = \frac{5}{2}$, dans laquelle l'unité d'ozone est distribuée suivant l'équation :

$$4\xi^3 = \xi^2 + 10\left[\xi\right],$$

et $r = 2$, dans laquelle

$$2\xi^3 = \xi^2 + 4\left[\xi\right],$$

nous avons ici un exemple d'une troisième forme de décomposition, $r = \frac{3}{2}$, dans laquelle

$$4\xi^3 = 3\xi^2 + 6\left[\xi\right].$$

Ces diverses expériences conduisent à une seule et même conclusion, et démontrent que l'ozone qui se produit par décomposition électrique du gaz acide carbonique dans le tube d'induction est de même espèce que l'ozone produit par l'action de l'électricité sur l'oxygène pur, mais que les réactions quantitatives sont modifiées dans certains cas, et dans une mesure limitée, par les circonstances particulières de l'expérience.

Il était d'une importance spéciale, pour l'objet primitif de cette investigation, de découvrir et d'assigner avec précision la combinaison de circonstances la plus favorable à la production d'une grande proportion d'ozone dans le gaz inabsorbé. Mais c'est un problème d'un ordre très-complexe, en raison de la multiplicité des causes d'influences qui doivent y être considérées et des variations auxquelles elles sont sujettes; on ne peut en obtenir une solution satisfaisante que par un système de recherches d'une extrême précision, que jusqu'à ce jour je n'ai pas entreprises.

Cependant, les expériences suivantes jettent une lumière considérable sur ce sujet.

I. — La question qui se présente de prime-abord est celle de savoir quelle peut être l'influence de la durée de l'action électrique sur le gaz de l'expérience, l'électricité étant engendrée par un fort appareil de Ruhmkorff d'une haute tension. Cette question est résolue par l'expérience suivante, dont les dispositions avaient été conçues pour un autre objet. Un courant très-lent de gaz acide carbonique, soigneusement desséché, s'introduisait dans le tube d'induction, où il subissait une telle action électrique ; le gaz était recueilli dans un récipient à acide sulfurique. Une pipette de ce gaz était ensuite aspirée dans la boule d'absorption, et il y était laissé pendant quelque temps au-dessous d'une solution de potasse caustique. En présence de l'alcali, l'ozone se dilate, de même qu'il se dilaterait par la chaleur. J'avais essayé d'abord de dilater le gaz en le faisant passer par un tube chauffé au feu, comme dans le cas de l'oxygène électrisé, mais j'eus quelques motifs de soupçonner que cette opération faisait disparaître une petite portion de l'oxygène contenu dans le gaz. Ensuite, il passait de l'aspirateur dans un eudiomètre où on le faisait détoner (sans aucune addition d'oxygène); la contraction était notée et l'acide carbonique déterminé au moyen de son absorption par la potasse. Deux expériences ainsi conduites donnèrent les résultats suivants :

(1) *Philosophical Transactions*, *loc. cit.*, p. 482 ; 1866, p. 792, 805, 810. — *Journal of the chemical Society*, 1868. vol. VI, p. 367.

VOLUME du GAZ DANS LA PIPETTE	TITRE	VOLUME du GAZ INABSORBÉ
249.14	2.52	
250.50	....	64.81
249.60	....	63.77

Les 63cc.77 de gaz de la dernière expérience, soumis à la détonation, éprouvèrent une diminution de volume de 19cc.58 et il se forma 40cc.14 d'acide carbonique, laissant un résidu de 4cc.05; le volume théorique de l'oxygène est 19cc.9. Nous devons donc conclure que 230 centimètres cubes d'acide carbonique passèrent dans le tube d'induction. En outre, sur 100 volumes de gaz acide carbonique qui avaient passé dans le tube d'induction, 17.4 volumes furent décomposés. Le titre d'iode sur les mêmes 100 volumes fut 0.11; et le titre d'iode sur 100 volumes d'oxygène formé fut 12.8.

Cela posé, si l'on compare ces nombres avec ceux obtenus dans mes expériences précédentes, par exemple avec celle celle qui porte le n° 3 dans le premier groupe d'expériences de ce Mémoire (p. 789), on trouve que, bien que la proportion d'acide carbonique décomposé soit devenue dix fois plus grande, le titre d'iode pour 100 volumes d'oxygène est resté presque le même, — c'est-à-dire que, prolongée au delà d'une certaine limite, l'action électrique a décomposé de nouvelles quantités d'acide carbonique, mais sans produire de nouvelles quantités d'ozone. Il faut donc conclure que l'action indéfiniment prolongée de l'électricité d'une haute tension ne réalise aucun avantage appréciable pour l'objet spécial de ces expériences.

II. — En second lieu, j'ai voulu savoir ce qui résulterait d'une suite de répétitions de l'action électrique sur un même gaz. A cet effet, je plaçai le tube d'induction entre deux récipients à acide sulfurique, et je fis passer le gaz alternativement de l'un à l'autre de ces récipients, en parcourant chaque fois le tube d'induction, de la manière décrite dans le cas d'une expérience analogue sur l'oxygène électrisé (1). Le gaz parcourut ainsi dix fois le tube d'induction. Une quantité indéterminée du gaz électrisé fut alors passée par une solution d'iodure de potassium, et recueillie comme à l'ordinaire dans la boule d'absorption. Lorsque l'absorption de l'acide carbonique fut complète, le volume du gaz inabsorbé fut mesuré. L'oxygène fut ensuite absorbé par le pyrogallate de potasse, le gaz fut mesuré de nouveau et finalement soumis à la détonation dans l'eudiomètre avec excès d'oxygène. Les résultats sont ceux de l'expérience 1 dans la table ci-après.

L'expérience 2 de la même table fut faite de la même manière, aussi exactement que possible dans les mêmes conditions; mais l'acide carbonique ne passait qu'une fois dans le tube d'induction, dans lequel il entrait à sa sortie immédiate du vase dans lequel il avait été engendré. L'appareil employé dans les deux cas était d'une grande puissance.

La colonne I de la table donne le titre du gaz; la colonne II, le volume du gaz après l'absorption de l'acide carbonique; la colonne III, le volume absorbé par le pyrogallate de potasse; la colonne IV, la somme du gaz absorbé par le pyrogallate et du titre de gaz; la colonne V, la contraction par la détonation avec l'oxygène.

EXPÉRIENCES	I	II	III	IV	V
1	3.18	58.03	16.89	20.07	20.27
2	3.55	44.58	12.21	15.76	16.18

(1) *Philosophical Transactions, loc. cit.*, p. 447.

Avec ces données, le titre calculé sur 100 volumes de l'oxygène, formé dans les deux expériences respectivement, est :

(1)..... 15.6 (2)..... 21.9

Ces expériences confirment le résultat obtenu ci-dessus, et montrent que la répétition de l'action électrique influe dans le même sens que la prolongation de la durée de cette action par un passage très-lent dans le tube d'induction, c'est-à-dire qu'il en résulte dans le gaz une diminution d'ozone (1).

III. — Une autre question importante a pour objet l'influence de l'humidité sur la décomposition électrique. Les trois expériences suivantes peuvent servir à en donner une solution ; bien qu'elles ne furent pas faites en vue de cette recherche spéciale. Dans l'expérience 1, le gaz acide carbonique était saturé d'humidité immédiatement avant son entrée dans le tube d'induction. Dans l'expérience 2, le gaz n'était pas séché, suivant le procédé ordinaire par l'acide sulfurique, mais par son passage par un tube très-court contenant du chlorure de calcium, qui enlevait seulement une grande partie de l'humidité. Dans l'expérience 3, le gaz était séché d'abord par l'acide sulfurique et ensuite par son passage dans un tube d'environ 30 centimètres de longueur, contenant de l'acide phosphorique anhydre. Dans les trois cas, le tube était maintenu à une même température par son immersion dans une eau contenant de la glace. Pour les expériences 2 et 3, cinq pipettes de gaz électrisé furent employées pour la titration et les estimations subséquentes. Pour l'expérience 1, où le volume d'acide carbonique décomposé était beaucoup moindre, huit pipettes de gaz furent employées, afin d'obtenir l'exactitude nécessaire ; mais pour faciliter la comparaison des résultats de cette expérience avec les autres, ils ont été ramenés par le calcul au cas de cinq pipettes, — c'est-à-dire que les nombres donnés par la table ci-dessous, relativement à cette expérience, sont les $\frac{5}{8}$ de ceux qui avaient été trouvés.

EXPÉRIENCES	I	II	III	IV	V
1	0.48	21.95	6.89	7.37	7.53
2	2.75	48.88	14.09	16.83	17.62
3	3.43	51.47	13.91	17.34	18.42

Avec ces données, le titre calculé sur 100 volumes d'oxygène, mesuré par la contraction donnée dans la colonne V, est dans les trois expériences respectivement :

(1)..... 6.38 (2)..... 15.6 (3)..... 18.62

Ces quantités sont proportionnelles aux nombres 1, 2.45, 3.76, indiquant, dans la proportion de l'ozone qui s'est formé, un accroissement progressif correspondant à une dessiccation de plus en plus parfaite du gaz expérimenté. Dans l'expérience 3, où la dessiccation était à son maximum, 55.86 pour 100 de l'oxygène total formé dans l'opération ont été convertis en ozone.

Des expériences précédentes, j'ai tiré la conclusion que, pour conduire ce système d'opérations de la manière la plus favorable à la production d'une grande proportion d'ozone dans le gaz électrisé, il faut :

1° Faire agir sur le gaz une électricité d'une faible tension ;
2° Ne donner à cette action que la plus courte durée possible ;
3° N'opérer que sur un gaz parfaitement desséché ;
4° Maintenir le tube d'induction à une basse température.

Je me suis efforcé de réaliser ces conditions de la manière suivante :

L'acide carbonique était engendré dans un appareil de Kipp ; après avoir été lavé et séché

(1) Pour des expériences semblables sur l'oxygène électrisé, voyez *Philosophical Transactions*, *loc. cit.*, p. 447.

aussi complétement que le suppose l'expérience 3 de la table ci-dessus, il était introduit immédiatement dans le tube d'induction, lequel était placé dans un cylindre de verre entouré de flanelle, contenant un mélange de glace et de sel marin, qui maintenait la température dans l'intervalle de — 10° à — 14° centigrades. A sa sortie du tube d'induction, le gaz traversait trois boules contenant de l'acide phosphorique anhydre (fixées au tube d'une manière permanente pour prévenir toute introduction de vapeur d'eau par diffusion); il passait ensuite par la solution d'iodure de potassium contenu dans la boule à titre, et entrait dans l'appareil d'absorption, où l'acide carbonique était absorbé par une forte solution de potasse austique. Le gaz passait par le tube d'absorption aussi rapidement que le permettait l'absorption de l'acide carbonique. Lorsqu'une quantité de gaz suffisante pour l'analyse avait été recueillie dans la boule d'absorption, ce qui exigeait quelques heures, l'expérience était suspendue; l'iode séparé dans la boule à titre était estimé au moyen de l'hyposulfite de soude, le gaz contenu dans la boule d'absorption était mesuré, et une partie ou la totalité de ce gaz était introduite dans un eudiomètre pour y subir la détonation avec de l'oxygène. L'oxygène originairement contenu dans le gaz était supposé égal à la contraction produite par la détonation. Ces diverses opérations fournissaient tous les éléments nécessaires pour le calcul de la proportion de cet oxygène qui s'était convertie en ozone dans le tube d'induction.

Dans une expérience ainsi conduite, il n'est pas difficile d'obtenir la conversion en ozone d'une proportion s'élevant jusqu'à 75 pour 100 de l'oxygène total éliminé dans le tube d'induction, dans lequel cas, suivant une notation déjà indiquée, on a le rapport $\frac{C}{T} = 4$; et les gaz formés sont constitués d'ozone et d'oxygène dans la proportion de deux unités du premier gaz pour une du second, la matière de l'oxygène étant ainsi distribuée : $2\xi^3 + \xi^2$. Mais il est difficile de passer cette limite, et cependant j'y suis parvenu dans plusieurs expériences conduites avec tout le soin possible. Les résultats de ces nouvelles expériences sont consignés dans la table suivante.

La colonne I donne la totalité du gaz que la potasse n'a pas absorbé; la colonne II, le titre T; la colonne III, la contraction C par la détonation (c'est-à-dire l'oxygène total); la colonne IV, le rapport $R = \frac{C}{T}$; et la colonne V, la proportion de la matière d'oxygène convertie en ozone sur 100 parties de l'oxygène total, mesurée par la quantité de matière d'oxygène qui serait absorbée par une solution d'hyposulfite neutre de soude si le gaz traversait une telle solution, et qui a été démontrée être égale au triple du titre du gaz.

I GAZ INABSORBÉ	II T	III C	IV $R = \frac{C}{T}$	V OZONE POUR 100
22.60	2.06	7.63	3.70	81.3
32.73	3.01	10.63	3.53	85.5
15.92	1.46	5.48	3.75	79.8
31.42	3.00	10.78	3.59	83.5
28.14	2.55	9.76	3.82	78.3
11.03	1.13	4.32	3.82	78.3
16.57	1.58	6.19	3.91	76.6
9.43	0.97	3.46	3.57	84.1
10.51	1.09	3.88	3.56	84.3

On voit que la plus haute valeur atteinte dans ces résultats, pour la quantité de matière d'oxygène convertie en ozone, est celle de 85.5 pour 100, dans lesquelles la valeur correspondante du rapport $\frac{C}{T}$ est 3.53. La valeur 3.50 de ce rapport correspondrait à un gaz dans lequel 85.7 pour 100 de cette matière auraient été convertis en ozone, et qui serait constitué

d'ozone et d'oxygène dans les proportions de quatre unités du premier gaz et d'une seule unité du second, savoir $4\xi^3 + \xi^2$. Il faut observer que les nombres de la dernière colonne de cette table sont quelque peu trop faibles, d'abord en raison de cette circonstance, déjà mentionnée, que le gaz inabsorbé contient une minime quantité d'hydrogène, et ensuite parce que le rapide courant de gaz acide carbonique a pu entraîner des traces d'iode hors de la boule d'absorption. Nous pouvons, donc, du moins, affirmer que les proportions d'ozone n'étaient pas au-dessous de celles qui sont indiquées par les nombres de cette colonne.

Ces expériences, prises en connexion avec celles de mes premières recherches, ne laissent aucune place au doute sur la vraie nature de l'unité d'ozone, dont la composition doit être désormais considérée comme établie presque avec autant d'évidence et de certitude que la composition de l'unité d'eau. Il est présumable, cependant, que la légitimité de cette conclusion n'aura pas une égale clarté pour tous les esprits. De même que dans le cas analogue de la nature dualiste de l'oxygène, il ne s'agit pas d'une de ces propositions qui se démontrent péremptoirement par une seule expérience, mais d'un point de convergence auquel on se trouve amené par plusieurs enchaînements distincts de faits et de raisonnements dont chacun doit être mûrement approfondi et apprécié dans sa valeur propre.

Pour l'interprétation des résultats expérimentaux sur lesquels se fonde cette conclusion, j'ai fait un fréquent usage d'une méthode bien connue, empruntée à la science des probabilités, la méthode des moindres carrés, dont je ne sache pas qu'on ait jamais fait précédemment de sérieuses applications en chimie ; mais on reconnaîtra que, dans les circonstances comme celles qui m'ont suggéré cette application, dans les cas d'opérations complexes et délicates où l'on ne peut aspirer à un résultat concluant que par une certaine répétition d'expériences dont chacune comporte son erreur, cette méthode peut rendre des services très-essentiels. Elle procure le grand avantage de remplacer de vagues conjectures par un calcul précis qui fournit, dans une mesure déterminée, une base rationnelle pour apprécier le degré de confiance que méritent les résultats.

Aucune découverte, peut-être, n'a été mieux faite pour répandre quelque lumière sur la nature des corps élémentaux, que la découverte de la constitution chimique de l'ozone. Depuis l'époque où l'attention des chimistes se porta sérieusement sur la constitution moléculaire des éléments, une opinion a prévalu, suivant laquelle les unités de l'oxygène et du chlore sont de la même classe, chacune d'elles étant constituée de deux atomes parfaitement semblables. Cette opinion, malgré les puissants arguments sur lesquels elle s'appuyait, a eu longtemps à lutter contre les idées préconçues de la théorie électro-chimique. Elle règne aujourd'hui néanmoins, et l'on admet presque universellement qu'il n'y a pas d'alternative dans la matière. Cependant, j'ai prouvé positivement l'existence d'une telle alternative (1), et j'ai démontré que le chlore, au moins, peut être regardé comme un élément triade constitué de trois « poids simples », dont l'unité est symbolisée par $\alpha\chi^2$. Or, dans l'ozone, ξ^3, nous avons devant nous un élément de cette classe triade particulière, auquel l'unité de chlore est analogue non-seulement dans sa forme, mais aussi dans ses propriétés. La formation de cet élément triade met hors de doute la possibilité de l'existence d'une telle classe.

Une autre substance chimique qui se tient constamment en relations des plus intimes avec l'ozone est le bioxyde d'hydrogène, l'élément artificiel « hydroxyle », $\alpha\xi^2$, qui se rattache d'une part à l'unité d'ozone, et de l'autre à l'unité de chlore (2), dérivant de l'unité d'ozone par la substitution, dans cette unité, du poids simple α à l'un des poids simples ξ, et dérivant de l'unité de chlore par la substitution, dans celle-ci, du poids simple ξ au poids simple χ, les trois substances ayant aussi entre elles les plus étroites relations d'analogie dans leurs propriétés chimiques.

L'analyse complète du gaz électrisé sera le sujet d'une communication prochaine.

(1) *Philosophical Transactions*, 1866, vol. CLVI, p. 818.

(2) Sur les analogies du chlore et du bioxyde d'hydrogène, voyez le *Chemical Society*, Q. J., vol. XVII, 1864, p. 281 : *Les peroxydes organiques théoriquement considérés par l'auteur.*

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

SUR

LE PROCÉDÉ DEACON POUR LA FABRICATION DU CHLORE

(Conférence faite à la Société chimique de Londres, le 20 juin 1872.)

Par M. Henry Deacon.

Avant de reproduire ici les principaux points du mémoire de M. Deacon, nous ferons observer que les parties que nous en avons supprimées se composent surtout de considérations théoriques reposant un peu trop, selon nous, sur de pures hypothèses. Pour ce qui est des résultats numériques donnés par l'auteur en *grains fluides*, nous les avons transformés en centimètres cubes; nous avons en outre abrégé de beaucoup les tableaux où sont consignés ces résultats, mais en nous attachant à mettre principalement en évidence les faits qui présentent de l'intérêt au point de vue pratique et industriel. Auguste Guérout.

Les recherches que nous avons entreprises sur la fabrication du chlore ont eu pour but la production facile, régulière et continue, de ce gaz par l'action de la chaleur sur un mélange d'acide chlorhydrique et d'air. Nous nous sommes en outre proposé d'obtenir le rendement le plus grand possible dans un espace très-restreint, en un temps très-court et à très-peu de frais.

Le problème à résoudre s'est trouvé divisé graduellement en plusieurs questions principales :

I. — Nature de la substance active à employer pour déterminer la décomposition de l'acide chlorhydrique par la chaleur.
II. — Influence de la masse ou de la surface de la substance active.
III. — Influence de la température.
IV. — Influence de l'état de la substance active.
V. — Influence de la vitesse du courant de gaz, c'est-à-dire du temps pendant lequel le mélange gazeux reste en contact avec la matière sèche.
VI. — Influence de la proportion d'air ou d'oxygène ajoutée à l'acide chlorhydrique.

I. — Nature de la substance active.

Dans les limites de température où nous avons opéré, l'acide chlorhydrique n'est pas décomposé par l'air ou l'oxygène, soit qu'on le laisse séjourner dans les tubes chauffés, soit qu'on l'y fasse passer avec une certaine vitesse. En général, nous avons observé qu'il ne se produit de chlore qu'en présence d'un corps solide attaqué par l'acide chlorhydrique, et que toutes les fois qu'il se forme un chlorure décomposable sous l'influence de la chaleur par l'air sec, il y a décomposition de l'acide chlorhydrique.

Ces deux actions ne sont cependant pas en rapport l'une avec l'autre, et, en général, il se dégage une proportion de chlore infiniment plus grande que celle qui correspondrait à la quantité de matière solide décomposée.

Parmi les substances qu'attaque ainsi l'acide chlorhydrique, nous devons citer les argiles, la plupart des variétés de pierre ponce, l'oxyde de fer et l'oxyde de chrome. Ces deux derniers corps n'ont produit que des effets généralement très-faibles. La formation d'acide chromique ou de perchlorure de fer peut donner lieu à une action intermittente, mais nullement à un dégagement continu de gaz.

Pour obtenir le maximum de décomposition, il faut mettre en présence du mélange gazeux un corps ayant de l'affinité à la fois pour le chlore et pour l'oxygène. Il faut non-seulement que la substance active employée soit susceptible de former un chlorure décomposable par l'air chaud, mais encore qu'elle puisse, à la température à laquelle on opère, se combiner

avec l'oxygène. Le cuivre nous a paru remplir ces conditions, et tous les sels de ce métal, que nous avons essayés, nous ont donné de bons résultats. Tous ces corps ne sont pas également actifs, mais nous n'avons pas mesure la différence qu'il y a entre leur action, excepté toutefois pour le sulfate et le chlorure dont nous parlerons plus loin. Parmi les composés de cuivre que nous avons essayés se trouvent l'oxyde, le carbonate, l'acétate, le borate, le phosphate, le silicate, l'arséniate, le chromate, le sulfate et le chlorure; mais toutes les séries d'expériences dont nous parlerons plus loin ont été faites soit avec le sulfate pur, soit avec des fragments d'argile ou de pierre ponce imprégnés de ce sel et desséchés ensuite. Dans un seul cas, nous avons opéré avec de l'argile imprégnée de chlorure.

Ayant, pour des raisons d'économie, choisi le sulfate de cuivre, il nous restait à voir quelle modification ce sel éprouve pendant la réaction. Dans tous les cas où il se dégage du chlore, on reconnaît qu'il s'est formé du chlorure de cuivre, mais la quantité de ce chlorure est très-faible relativement à la quantité de gaz produit; souvent il n'y en a que des traces. Nous avons prolongé pendant trois à quatre semaines l'action de l'acide chlorhydrique chaud mélangé d'air sur le sulfate de cuivre pur, et, au bout de ce temps, nous n'avons trouvé dans ce sel que des traces de chlorure de cuivre. Cependant, lorsque l'on élève trop la température, le sulfate se convertit très-facilement en chlorure. Il en est de même si l'argile contient une base capable de décomposer le sulfate de cuivre. Pendant le passage du courant de gaz et la décomposition de l'acide chlorhydrique, le chlorure de cuivre n'est volatilisé que si la température est portée trop haut, et, à cette température, la décomposition de l'acide se ralentit. Dans un tube où le courant a cessé et où la décomposition n'a plus lieu (particulièrement dans un tube fermé contenant les gaz sous pression), une certaine quantité du sulfate se décompose plus facilement et le chlorure se volatilise. On voit donc que les conditions favorables à la décomposition de l'acide chlorhydrique s'opposent, heureusement pour nous, à la formation du chlorure de cuivre en quantité appréciable. Il semble cependant qu'il existe entre les deux phénomènes une étroite relation, mais le chlorure de cuivre ne se prête pas bien aux expériences. Il donne souvent des résultats très-discordants, ce qui vient sans doute de ce qu'il est trop instable, dans les conditions où nous opérons, pour ne pas être affecté par de légers changements de température.

Mode d'expérimentation. — Dans les expériences qui suivent, nous nous sommes servi soit de tuyaux de pipes, soit de tubes vernissés à l'extérieur à la litharge. Après avoir été imprégnés de solution de sulfate de cuivre, ces tubes étaient introduits dans le bouchon d'un tube à combustion. Dans une de nos séries d'essai, nous avons placé côte à côte, dans un tube de verre fermé à l'une de ses extrémités, deux de ces tubes de même longueur, mais d'inégal diamètre; le mélange gazeux était introduit par un petit tube de verre traversant également le bouchon; les gaz étaient ensuite aspirés au travers de l'un ou de l'autre des tubes en terre alternativement, de sorte qu'ils passaient dans le tube de verre avant de traverser les tubes poreux. Dans toutes les expériences, nous avons autant que possible chauffé à la même température les gaz et la substance active avant de les mettre en contact l'un avec l'autre. Nous ne sommes pas certain d'être toujours arrivé à remplir cette condition, surtout dans le cas où nous donnions aux gaz une grande vitesse. Nous ne pensons pas cependant qu'il y ait là une grande cause d'erreurs.

Les premiers essais ont été faits avec une grille à gaz telle que celle employée dans les analyses organiques. Nous nous sommes servi, dans la plupart des cas, de deux de ces grilles disposées bout à bout et supportant un long tube à combustion; ce tube était vide dans la partie comprise au-dessus de l'une des grilles et contenait les tuyaux poreux dans la partie comprise au-dessus de l'autre grille; les gaz passaient d'abord dans la partie vide où ils se trouvaient échauffés. Le volume du gaz d'éclairage employé au chauffage était mesuré et sa vitesse déterminée au moyen d'un anémomètre; on le réglait à la main, de manière à produire une combustion constante. Nous n'avions pas alors de moyen de déterminer la température, de sorte que nous avions dû recourir à l'évaluation de la quantité de combustible consommé. Le gaz d'éclairage provenait d'une petite usine employant comme matière première des houilles mélangées; il en résultait que le pouvoir calorifique de ce gaz n'était pas toujours exactement le même.

Le mélange de gaz nécessaire à la réaction était dans toutes nos expériences contenu dans un gazomètre à cloche de verre rempli d'acide sulfurique concentré; il était, par suite, complétement sec.

Dans nos premiers essais, nous aspirions les gaz au moyen d'une pompe de Bunsen et nous en mesurions le volume au moyen d'une graduation que portait la cloche du gazomètre; un anémomètre servait à régler la vitesse d'écoulement. En outre, nous opérions avec deux gazomètres contenant, l'un, l'acide chlorhydrique; l'autre, l'air ou l'oxygène; mais nous avons abandonné cette méthode pour ne nous servir que d'un seul gazomètre. On déterminait les quantités de chlore produit et d'acide chlorhydrique échappé à la réaction en faisant l'analyse de la solution de soude caustique employé comme absorbant. Cette solution était maintenue à une basse température pour diminuer autant que possible la formation du chlorate. Pour faire l'analyse, on faisait bouillir cette liqueur avec un protosel de fer pour décomposer le chlorate en présence; on dosait le chlore libre en se fondant sur ses propriétés oxydantes, et le chlore total au moyen d'une solution d'argent.

Dans les dernières expériences, au lieu d'une pompe de Bunsen, nous nous sommes servi d'un aspirateur ordinaire, en verre, et nous mesurions le volume des gaz aspirés en tenant compte de la température et de la pression par le volume de l'eau écoulée de l'aspirateur; nous dosions le chlore et l'acide chlorhydrique comme nous venons de l'indiquer, et nous lisions le volume du gaz sur la graduation du gazomètre pour contrôler la première détermination. Ce second procédé est plus pratique que le premier et il permet de déterminer plus aisément la constitution du mélange des gaz, constitution qui varie un peu pendant la durée d'une expérience; mais il ne produit pas un écoulement de gaz aussi constant que la première méthode.

Le fourneau qui nous servait dans cette seconde série d'expériences était long de $1^m.80$ sur $1^m.20$ de large et $2^m.10$ de haut; il contenait un tube de fonte de $1^m.35$ de long, d'une épaisseur de $0^m.075$ et de $0^m.15$ de diamètre intérieur; ce cylindre était fermé à ses deux extrémités par de fortes pierres que traversaient les tubes en verre à combustion; la grande épaisseur de ce cylindre avait pour but d'assurer l'uniformité de la température. Dans ce tube était introduit un pyromètre formé de trois tiges métalliques, dont deux en fer et l'autre en laiton; l'inégale dilatation de ces tiges mettait en mouvement un système de leviers et de roues en relation avec un cadran indicateur de la température. Pour contrôler les indications de ce pyromètre, on se servait d'une masse de cuivre que l'on chauffait dans l'appareil et que l'on plongeait ensuite dans un certain poids d'eau; on déterminait l'élévation de température du liquide et on en déduisait par le calcul la température à laquelle avait été portée la masse de cuivre.

Nous avons aussi opéré en faisant passer un fil fin de platine dans le tube et déterminant sa résistance électrique au moyen d'un galvanomètre de Siemens. Dans une expérience, notre préparateur, M. Rocholl, ayant étiré un tube de verre très-fin, réussit à y introduire le fil de platine et à faire passer le tout au travers d'un des tubes à combustion; il introduisit ensuite la matière active tout autour du tube fin et l'on put ainsi s'assurer que la température était la même à l'intérieur et à l'extérieur des tubes à combustion pendant toute la durée de l'expérience. Cette opération est des plus délicates et nous ne sommes pas parvenu à la répéter une seconde fois.

Limite des erreurs d'expérience.

Lorsque nous divisions le temps d'une expérience en deux intervalles sensiblement égaux, nous obtenions des résultats concordants; mais lorsque nous laissions refroidir les fourneaux entre deux expériences, les légers changements survenus dans l'appareil, par exemple dans la position du tube, nous empêchaient de trouver les mêmes résultats. Cette particularité nous conduisit à rejeter les résultats de toutes les expériences isolées et à ne prendre en considération que les expériences faites l'une après l'autre, sans interruption et dans des circonstances rendant impossible tout changement dans l'appareil.

Le tableau suivant donne les résultats de quelques-unes des expériences faites dans le but de déterminer la limite des erreurs que comporte ce mode d'opération :

	DURÉE DE L'EXPÉRIENCE EN MINUTES.	H Cl PASSÉ EN GRAMMES.	Cl OBTENU EN GRAMMES.	H Cl DÉCOMPOSÉ POUR 100.	
1re série...	32′.75	6gr.467	3gr.726	59.3	Tube soutenu sur une gouttière de tôle.
	32′.00	6gr.48	3gr.731	59.1	
4e série....	30′.50	7gr.01	3gr.643	53.2	Même tube vidé et nettoyé à l'extérieur du carbone adhérent.
	32′.25	6gr.74	3gr.623	54.6	
6e série....	28′.25	6gr.72	4gr.294	65.6	Nouveau tube placé dans un tube de fer, au lieu d'une gouttière.
	27′.25	6gr.62	4gr.354	67.4	
7e série....	27′.25	7gr.35	4gr.037	56.4	Même tube.
	32′.25	7gr.43	1gr 872	25.6	

Ce tableau donne en grammes les poids d'acide chlorhydrique ayant traversé le tube et du chlore obtenu, ainsi que la durée de chaque expérience et la quantité d'acide chlorhydrique décomposé pour 100. L'acide chlorhydrique et l'air étaient contenus dans des gazomètres séparés et on les faisait passer autant que possible dans le rapport 4H Cl pour 5 d'air. Nous nous sommes attaché à faire passer la même quantité d'acide chlorhydrique dans le tube pendant les deux parties de l'expérience.

L'inspection des deux premières colonnes du tableau montre jusqu'à quel point nous y sommes parvenu. On peut admettre, selon nous, que la différence entre les volumes d'air aspirés n'est pas plus grande que pour l'acide chlorhydrique, et nous considérons les résultats consignés dans ce tableau comme pouvant donner une idée de l'exactitude des nombres que nous rapporterons plus loin. Parmi des différences très-minimes, nous trouvons une forte erreur dans la série n° 7. Il y a une grande divergence entre les temps des expériences et une différence encore plus grande entre les résultats. La cause en est inconnue.

Dans les tableaux qui suivront, nous n'avons négligé aucune série d'expériences présentant des écarts modérés, bien que parfois certaines expériences donnent des différences en sens inverse de la moyenne. De telles erreurs, si tant est que ce soient des erreurs, peuvent aussi bien être en plus qu'en moins, et on ne doit, selon nous, prendre en considération que leur moyenne. Il va sans dire que nous avons rejeté toutes les expériences que nous étions fondé à considérer comme inexactes; nous en avons cependant conservé en note les résultats, car, avec le temps, des inexactitudes jusqu'alors inexpliquées pourront trouver leur explication. Nous n'avons constaté aucune cause d'erreur appréciable résultant de la recombinaison possible des éléments de l'acide chlorhydrique, et l'expérience nous a montré que les résultats sont les mêmes lorsque les gaz qui viennent de passer sur la substance sont aspirés lentement que lorsqu'on les fait sortir avec une grande rapidité.

II et III. — Influence de la masse et de la température.

Parmi les expériences exécutées dans le but de déterminer l'influence de la température, deux séries ont été faites avec des fragments de briques réfractaires saturées de sulfate de cuivre; dans une autre série, nous nous sommes servi de fragments de sulfate de cuivre à peu près de la même grosseur que les morceaux de brique, et dans une dernière série, enfin, nous avons introduit des fragments de brique imprégnés de chlorure de cuivre. Les résultats numériques de ces expériences, pour ce qui concerne le sulfate de cuivre, sont consignés dans le tableau suivant : (Voir le tableau en tête de la page 808.)

Ces résultats montrent que l'action augmente d'intensité d'abord lentement, puis très-rapidement, à mesure que la température augmente; cet accroissement d'intensité atteint une certaine limite, et si l'on continue à élever la température, on voit alors cette intensité diminuer graduellement; le sulfate de cuivre pur, c'est-à-dire en masse, et le même sel déposé sur des fragments de briques, c'est-à-dire en surface, donnent les mêmes résultats. *On est donc en présence d'une action de surface et non pas d'une action de masse.*

	N°s d'ordre.	RAPPORT DE O A 4HCl EN VOLUMES	VITESSE EN CENTIMÈTRES CUBES PAR MINUTE	CENTIMÈTRES CUBES DE Cl OBTENUS PAR MINUTE	H Cl DÉCOMPOSÉ POUR 100	TEMPÉRATURE EN DEGRÉS CENTIGRADES
Fragments de briques réfractaires saturées de $CuOSO^3$. Tube de 17 millimètres de diamètre.	72	1.44	123	0.375	1.5	378
	73	1.66	127.3	0.862	3.6	378
	74	1.46	145.8	8.326	28.1	457
	75	1.37	123.2	17.612	66.2	498
	76	1.27	133.5	19.440	66.1	511
	77	1.18	131.7	18.187	61.2	553
Fragments de $CuOSO^3$ pur. Tube de 17 millimètres de diamètre.	96.*a*	1.44	108.8	0.175	0.8	379
	99.*a*	1.00	116.7	0.959	3.2	391
	100.*a*	1.16	112.6	1.931	7.4	404
	97.*a*	1.14	115.4	2.961	11.0	437
	98.*a*	1.21	124.3	7.030	25.0	455
	101.*a*	0.83	105.7	18.066	62.6	468

Nous avons dressé les courbes de ces résultats en prenant pour abscisses les degrés centigrades, et pour ordonnées les quantités d'acide chlorhydrique décomposées pour 100. En observant ces courbes, on remarque que la courbe des résultats obtenus avec le chlorure de cuivre est en avance sur celles du sulfate et leur est parallèle. Le chlorure a donc une action différente de celle du sulfate.

Nous avons déjà indiqué que l'on trouve toujours dans le sulfate, après l'opération, des traces plus ou moins apparentes de chlorure, et que l'on en trouve d'autant plus que la température a été portée plus haut. Si la réaction dépend de la présence du chlorure, les courbes devraient suivre celle qui représente l'influence de la température sur la quantité de chlorure contenue dans le sulfate. Or, il n'en est pas ainsi, et, dans le contenu des tubes examiné à la fin des expériences, on n'a jamais pu déceler aucune perte en acide sulfurique. Le sulfate de cuivre pur, dissous après l'opération et additionné d'un peu de nitrate d'argent, ne donna qu'une faible opalescence ; dans les briques imprégnées de sulfate de cuivre, on constata la présence d'une quantité notable de chlorure d'aluminium et de petites quantités de chlorure de fer, mais on ne décela aucune perte en acide sulfurique, bien que le sulfate de cuivre ait été évidemment décomposé en partie par l'argile, puisqu'il n'était plus complétement soluble dans l'eau. D'autres expériences sur lesquelles nous ne nous étendrons pas ont prouvé d'une manière indiscutable que cette insolubilité résulte de l'action de l'argile et non de celle du chlore. Nous avons observé également une décomposition analogue du chlorure de cuivre par l'argile, et, comme on pouvait le prévoir, cette décomposition des sels de cuivre varie avec la nature des argiles employés.

Dans une partie de sa longueur, la courbe de décomposition se rapproche beaucoup de la verticale ; cette particularité explique les grandes différences de résultats que peuvent produire de faibles différences de température. A partir du point où la courbe s'abaisse de nouveau, commence la production du chlorure de cuivre, et cette formation augmente de plus en plus. On peut donc dire que, lorsqu'on opère avec le sulfate, plus il se forme de chlorure de cuivre, moins on obtient de chlore. Cette comparaison entre l'action du chlorure de cuivre et celle du sulfate pur a d'autant plus de valeur qu'elle est fondée sur trois couples d'expériences faites avec les mêmes proportions d'acide chlorhydrique et d'oxygène, et à la même température.

Des expériences faites sur une grande échelle mettent en évidence un autre fait remarquable, relativement à l'influence de la température. La température observée est généralement de 100 à 150 degrés plus basse que dans nos essais de laboratoire. La cause de ce phénomène nous est inconnue ; nous croyons cependant que cela peut provenir en partie de ce que la réaction dégage de la chaleur, qui, dans les expériences de laboratoire, se perd rapi-

dement, tandis que, sur une grande échelle, elle se trouve retenue par la masse de la matière décomposante et s'accumule de manière à être capable de produire la volatilisation du sulfate de cuivre. Il est donc préférable, lorsqu'on opère en grand, d'agir sur une grande surface, à une température relativement basse, tandis que, dans les essais de laboratoire, il vaut mieux donner à la matière active une petite surface, tout en la portant à une haute température.

Le tableau que l'on vient de lire ne doit donc être considéré que comme donnant les températures dans les conditions de nos essais de laboratoire, conditions dans lesquelles on obtiendra toujours les résultats mentionnés. Dans d'autres circonstances, les mêmes températures donneraient des résultats différents. Il n'y a cependant aucune raison de croire que ces résultats ne sont pas toujours comparables entre eux. Autant que nous pouvons en juger, les courbes que nous avons obtenues avec nos appareils seraient les mêmes avec d'autres, quoique peut-être à des températures différentes. Il faut conclure aussi de nos expériences qu'une molécule de sel de cuivre est plus active, c'est-à-dire décompose plus de gaz dans l'unité de temps, à une haute qu'à une basse température.

IV et V. — Influence de l'état de la substance active et de la vitesse du courant de gaz.

Les expériences faites dans le but d'élucider ces deux points de la question nous ont montré que l'action produite par une molécule de sel de cuivre dans l'unité de temps est modifiée par les forces mécaniques, et nous pouvons formuler ainsi notre premier résultat : *Les actions produites dans l'unité de temps par l'unité de surface d'un sel de cuivre sur des courants de gaz animés de différentes vitesses, mais à la même température, et contenant les mêmes proportions d'oxygène ou d'air et d'acide chlorhydrique, dépendent de la position de ces surfaces salines par rapport à la direction du courant de gaz.*

Si la matière active est répandue sur les pores d'une masse irrégulière, comme, en passant à travers ces pores, la vitesse du gaz s'accroît, le travail chimique accompli par chaque molécule de sel de cuivre et mesuré par la quantité d'acide chlorhydrique décomposé dans l'unité de temps s'accroît sensiblement dans la même proportion que cette vitesse.

Les résultats des expériences qui nous ont servi à établir ces lois sont relatés dans les deux tableaux suivants :

Tableau I.

NUMÉROS D'ORDRE	RAPPORT DE O A 4 H Cl	VITESSE EN CENTIMÈTRES CUBES PAR MINUTE	RAPPORTS DES VITESSES	TEMPÉRATURE EN DEGRÉS CENTIGRADES	CENTIMÈTRES CUBES DE Cl PRODUIT PAR MINUTE	H Cl DÉCOMPOSÉ POUR 100
N° 111. — Tube de 12 millimètres.	1.68	53.14	1	504	5.363	60
	1.82	130.44	2.45	498	12.636	61.5
N° 117. — Tube de 18 millimètres.	1.35	12.37	1	437	1 037	42.9
	1.42	21.51	1.74	440	1.750	43.4
N° 118. — Tube de 18 millimètres.	1.48	15.62	1	510	2.074	74.9
	1.46	35.58	2.30	504	4.600	71.0
N° 127. — Tube de 11 millimètres.	1.22	48.80	1	485	2.074	18.7
	1.20	27.46	1.79	485	2.398	12.1
N° 131. — Tube de 12 millimètres.	1.32	11.92	1	504	1.490	55.4
	1.21	32.45	2.70	504	4.600	32.6

Tableau II.

		RAPPORT DE O A 4HCl	VITESSE EN CENTIMÈTRES CUBES PAR MINUTE	RAPPORTS DES VITESSES	TEMPÉRATURE EN DEGRÉS CENTIGRADES	CENTIMÈTRES CUBES DE Cl PRODUIT PAR MINUTE	H Cl DÉCOMPOSÉ POUR 100
N° 117. — Tube de 18 millimètres.	1	1.35	12.37	1.00	437	1.037	42.9
	2	1.42	21.51	1.74	440	1.750	43.4
	3	1.26	45.04	3.63	426	2.592	28.4
	4	1.18	103.81	8.38	432	3.305	15.2
	5	1.25	163.42	13.20	437	5.249	16.0
	6	1.19	649.81	52.40	437	9.655	7.2
N° 118. — Tube de 18 millimètres.	1	4.48	15.62	1.00	510	2.074	74.9
	2	1.46	35.58	2.30	504	4.600	71.0
	3	1.28	177.23	11.30	512	21.514	61.4
	4	1.25	189.72	14.70	504	25.114	56.6
	5	1.23	673.85	43.00	512	48.146	35.3

Le tableau I donne les résultats obtenus avec des vitesses dont les grandeurs relatives varient de 1 à 2.70 (en moyenne, le rapport des vitesses de deux expériences d'une même série est de 1 à 1.96); tandis que le rapport entre les poids de chlore obtenus est en moyenne de 282.1 à 501.6, c'est-à-dire de 1 à 1.78, et la quantité d'acide chlorhydrique décomposé pour 100 décroît de 48.34 à 43.74, c'est-à-dire dans le rapport de 1 à 09.

Le tableau II donne les résultats obtenus avec des différences de vitesse beaucoup plus grandes. En comparant dans ce tableau les résultats obtenus à des températures différentes, par exemple, ceux de l'expérience n° 117 avec ceux de l'expérience 118, on reconnaît que le poids de chlore produit croît avec la vitesse, mais plus rapidement à une haute qu'à une basse température.

Les expériences auxquelles se rapportent ces deux tableaux ont été faites avec des fragments de briques ; en opérant avec des tuyaux de pipe d'égal diamètre, on arrive à la conclusion suivante :

Si les molécules actives tapissent la paroi interne d'un long tube, d'un tuyau de pipe, par exemple, comme les vitesses des courants de gaz ne s'accroissent que faiblement, l'action chimique déterminée par une molécule et mesurée par la quantité d'acide chlorhydrique décomposé dans l'unité de temps est sensiblement constante.

En comparant l'action de deux tubes poreux semblables, par exemple de deux tuyaux de pipe de même longueur, mais de différents diamètres intérieurs, on obtient des nombres un peu différents des précédents. Dans ce cas, avec des différences de vitesse de 1 à 2.45, nous observons un décroissement de la quantité de chlore produit dans le rapport de 1.53 à 1, et un décroissement de pourcentage de décomposition dans le rapport de 1.527 à 1 (résultat corrigé).

Or, l'accroissement de vitesse a lieu dans le tube le plus étroit, c'est-à-dire dans celui où la surface de matière active est la moins grande, et cette surface qui, dans le tube large, est représentée par 1.54, n'est représentée que par 1 dans le tube étroit, où la vitesse est la plus grande, c'est-à-dire que les quantités d'acide chlorhydrique décomposé sont proportionnelles aux surfaces intérieures des tubes. En d'autres termes, dans le cas que nous examinons, *le même nombre de molécules actives de sel de cuivre décompose dans le même temps le même poids d'acide chlorhydrique, lorsque les mélanges de gaz passent avec des vitesses différentes dans des tubes de différents diamètres dans lesquels les vitesses des gaz sont inversement proportionnelles à la section intérieure, c'est-à-dire inversement proportionnelles au carré des diamètres.*

Influence de la longueur de la colonne de matière active.

Cette influence est mise en évidence par plusieurs séries d'expériences. La première est la série n° 117, dont les résultats sont consignés dans le tableau II (voir plus haut). Ces expé-

riences ont été faites avec un tube de verre d'un diamètre intérieur de $0^m.018$, rempli, sur une longueur de $0^m.90$, de fragments de brique réfractaire imprégnés de sulfate de cuivre; cette longueur correspondait environ à 10,000 fragments d'un diamètre moyen de $0^m.003$, et l'espace compris entre eux formait les $^{33}/_{100}$ du volume total.

Dans une autre série, on a opéré avec un tuyau de pipe de $0^m.002$ de diamètre et d'une longueur de $0^m.625$. A très-peu de chose près, la surface active des fragments de brique contenus dans le tube de verre de $0^m.018$ de diamètre était 180 fois plus grande que celle de ce tuyau de pipe, et nous ferons observer, en outre, si tant est que la vitesse ou le temps de contact puisse influencer les résultats, que, dans le tube poreux, la vitesse du gaz était au moins 50 fois plus grande que dans le tube de verre. Cependant, $163^{cc}.42$ de mélange gazeux ayant passé sur la grande surface dans le même temps que $141^{cc}.78$ sur la petite, les quantités de chlore obtenu furent dans le rapport de 84 pour la petite surface à 81 pour la grande, c'est-à-dire que la surface 180 fois plus petite avait effectué plus de travail chimique. Si on ne prenait en considération que l'activité de la molécule de sel de cuivre, il semblerait résulter de là que l'on pourrait obtenir le même effet en réduisant de beaucoup la longueur du tube à fragments de brique. Il semble que les premières surfaces doivent déterminer la décomposition, tandis que les autres restent inactives; en augmentant la vitesse, l'acide chlorhydrique non décomposé doit arriver au contact des molécules cupriques précédemment inactives et se trouver alors décomposé.

Cette manière de voir implique l'idée d'une limite de décomposition. Cependant cette limite n'a été observée en aucun cas, excepté par l'effet d'un excès de température. En augmentant la longueur de la colonne active ou la durée du contact, on arrive toujours à accroître la décomposition.

Ce résultat a été vérifié également sur une grande échelle. Nous avons opéré pour cela avec un appareil rempli de tubes de terre disposés à peu près parallèlement, imprégnés de sulfate de cuivre et formant une longueur totale d'environ 60 mètres. On recueillit les gaz à l'extrémité et au milieu de l'appareil. Les résultats de plusieurs expériences, rapportés dans le tableau suivant, montrent qu'au milieu de l'appareil la décomposition était toujours effectuée environ à moitié :

Tableau III.

Appareil à tuyaux de terre.

H Cl décomposé pour 100	
Par la première moitié de l'appareil.	Par toute la longueur.
16.6	30.3
12.2	30.6
12.4	30.6
7.1	18.5
10.3	16.9
9.9	23.5
10.8	21.6
14.5	25.7
93.8	197.7
Moyenne 11.7	24.7

Nous avons en outre opéré encore en grand avec un appareil chargé d'environ 100 tonnes de *billes* ordinaires, en argile, sur une longueur d'environ 45 mètres, en recueillant les gaz comme précédemment. Le tableau suivant indique les résultats obtenus :

Tableau IV.

Appareil à billes.

H Cl décomposé pour 100 par					
$^1/_{10}$ de la longueur.	$^3/_{10}$	$^5/_{10}$	$^7/_{10}$	$^9/_{10}$	La longueur totale.
1.8	19.6	42.9	41.5	....	....
...	27.6	57.6	64.5	....	72.1
...	....	....	41.8	52.2	63.9
...	....	....	....	42.3	46.5

Ces résultats ne sont qu'approchés, attendu que, lorsqu'on opère sur des masses aussi considérables, la température varie toujours et produit une certaine irrégularité dans les résultats.

En ce qui concerne la quantité d'acide chlorhydrique décomposé pour 100, il semble résulter des expériences qu'en augmentant la longueur de la substance active, on peut compenser les pertes provenant de l'accroissement de vitesse ; car si, en doublant la vitesse et diminuant ainsi de moitié la durée du contact, on réduit la quantité d'acide décomposé, il s'ensuit que l'on doit obtenir les mêmes résultats en doublant la longueur de l'appareil, puisque l'on compense ainsi la diminution du temps de contact. Cette conclusion est confirmée par les tableaux III et IV, qui montrent qu'avec des tubes parallèles imprégnés de matière active, la décomposition est exactement proportionnelle à la longueur de l'appareil, tandis qu'il n'en est plus tout à fait ainsi dans le cas où la substance active est disposée en masses irrégulières.

Les mêmes expériences sur l'influence de la longueur de l'appareil, répétées en petit sur des tubes de verre, ont donné des résultats un peu différents et qui, dans plusieurs cas, n'indiquent pas cette proportionnalité de la quantité d'acide décomposé à la longueur de l'appareil. C'est à peu près le seul point de la question où il y ait une grande différence entre les essais en grand et les essais en petit. Il est évident que les faits observés dans les expériences en grand étant ceux qui doivent se reproduire dans la pratique doivent être seuls pris en considération.

VI. — Influence de la proportion d'air ou d'oxygène ajoutée a l'acide chlorhydrique.

Cette influence est indiquée dans les tableaux suivants.

Le tableau V se rapporte aux expériences avec des mélanges d'air et d'acide chlorhydrique contenant depuis 1 jusqu'à 4.44 équivalents d'air. Le chlore obtenu par minute varie depuis 1.5 jusqu'à 7^{cc}.4, et l'acide chlorhydrique décomposé pour 100 depuis 25.8 jusqu'à 84.

Tableau V.

Mélanges d'air et d'HCl.

Fragments de brique.

		Rapport de O a 4HCl	Vitesse en centimètres cubes par minute	Température en degrés centigrades	Centimètres cubes de Cl obtenu par minute	HCl décomposé pour 100	$\frac{HCl \text{ décomposé pour 100}}{\sqrt{\frac{O}{4HCl}}}$
N° 129. — Tube de 6 millimètres.	1	1.87	53.26	474	1.685	25.8	18.7
	2	2.43	50.28	474	2.000	31.8	20.4
	3	2.87	65.12	474	2.333	31.7	18.6
	4	3.04	48.01	474	1.685	33.3	18.9
	5	4.44	49.50	471	1.490	39.3	18.6
N° 119. — Tube de 18 millimètres.	3	1.11	114.50	443	6.415	26.2	24.9
	4	1.87	107.57	443	6.674	40.3	29.5
	5	2.84	105.82	443	7.258	60.5	35.9
	6	2.92	101.67	443	7.063	62.0	36.3
	7	3.43	108.92	443	7.387	69.1	37.3
	8	4.28	104.45	443	7.193	83.8	40.5

On voit, par l'inspection de ce tableau, que la quantité d'acide chlorhydrique décomposé pour 100 croît avec la proportion d'air contenu dans le mélange.

On arrive au même résultat en remplaçant l'air par l'oxygène.

Le tableau suivant donne des résultats obtenus comparativement avec l'air et l'oxygène mélangés à l'acide chlorhydrique :

Tableau VI.

MÉLANGES D'HCl AVEC L'AIR ET AVEC L'OXYGÈNE.

Expériences faites avec des fragments de brique.

	RAPPORT DE O A 4HCl		VITESSE EN CENTIMÈTRES CUBES PAR MINUTE	CENTIMÈTRES CUBES DE Cl OBTENU PAR MINUTE	H Cl DÉCOMPOSÉ POUR 100	H Cl DÉCOMPOSÉ POUR 100 $\div \sqrt{\frac{O}{4HCl}}$
N° 37.....	1.13	oxygène	315.12	61.04	57.0	53.7
	0.913	air	302.10	38.50	55.5	58.1
N° 38.....	1.12	oxygène	293.60	51.20	46.4	43.9
	0.83	air	297.82	30.33	42.4	46.5

On voit par ce tableau que l'air et l'oxygène donnent à peu près les mêmes résultats en ce qui concerne la quantité d'HCl décomposé. Cependant, avec les tuyaux de pipe dont les résultats ne sont pas rapportés dans le tableau, l'avantage est du côté de l'air, comme si l'azote exerçait une influence favorable. D'un autre côté, l'oxygène donne plus de chlore. Dans un volume donné d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'oxygène, il y a en effet plus d'acide chlorhydrique que dans le même volume d'acide chlorhydrique et d'air mélangés dans les mêmes proportions en équivalents. Avec 1 équivalent dans chaque cas, la proportion d'HCl est de 1.76 dans le mélange contenant de l'oxygène, et de 1 dans celui qui contient de l'air. Les quantités de chlore obtenues sont sensiblement dans le même rapport; elles sont entre elles comme 1.61 à 1.

CONCLUSIONS.

En résumé, il résulte de ces recherches que :

1° La substance la plus propre à opérer la décomposition du mélange gazeux consiste en matières poreuses imprégnées de sulfate de cuivre;

2° L'action décomposante s'accroît jusqu'à une certaine limite avec la température;

3° La matière active agit par sa surface et non par sa masse;

4° Avec le même mélange de gaz et la même température, l'action décomposante augmente proportionnellement à la vitesse du gaz, lorsque l'on opère avec des fragments de matière poreuse;

5° Avec les tubes longs, parallèles, de mêmes diamètres, l'action est la même à toutes les vitesses du gaz;

6° Avec les tubes longs, parallèles, de différents diamètres, l'action est la même lorsque les vitesses des gaz sont en raison inverse du carré du diamètre des tubes;

7° Toutes choses égales, d'ailleurs, la quantité d'acide chlorhydrique décomposé pour 100 dans un temps donné est proportionnelle à la racine carrée du rapport $\frac{\text{Oxygène}}{4\,\text{HCl}}$;

8° Quant à l'influence de la longueur de la matière décomposante, l'action semble sensiblement proportionnelle à cette longueur, principalement lorsqu'on opère en grand; mais ce point aurait encore besoin d'être soumis à quelques expériences.

A cet exposé des expériences de M. Deacon, nous ajouterons quelques détails empruntés à un article publié par M. Hasenclever dans le *Bulletin de la Société chimique de Berlin* (numéro du 26 janvier 1874) :

« Le chlore obtenu par ce procédé, dit M. Hasenclever, est tellement étendu par l'air qu'il contient que, pour le faire absorber par la chaux, il faut répandre cet oxyde sur une surface

6 fois plus grande que cela n'est nécessaire avec les procédés ordinaires. C'est là, dans le procédé Deacon, ce qui nécessite les plus grand frais; la main-d'œuvre, au contraire, revient à un prix très-modéré, la dépense en charbon est très-minime et l'emploi du peroxyde de manganèse complétement supprimé. Nous ne pouvons encore dire quels sont les frais d'installation et quels résultats pratiques donne ce procédé. Toujours est-il qu'il a semblé présenter de tels avantages que, dans la fabrique allemande *Rhenania*, on s'occupe actuellement de l'installation des appareils qu'il nécessite, et que, dans quelques mois, ces appareils seront en état de fonctionner.

« Un point très-important pour la pratique est que, dans le procédé Deacon, un ventilateur placé à la suite des chambres d'absorption aspire les gaz du fourneau à acide chlorhydrique et les force à traverser tout l'appareil. De cette façon, il ne peut se produire de fuites, et s'il y a des joints imparfaitement clos, ces ouvertures n'ont d'autre inconvénient que de laisser entrer de l'air dans l'appareil et ne peuvent en aucun cas laisser échapper d'acide chlorhydrique dans l'atmosphère. Si l'acide chlorhydrique était mal condensé, une fois arrivé dans les chambres d'absorption, il décomposerait le chlorure de chaux et attaquerait le ventilateur. Le fabricant a donc tout intérêt à effectuer la complète condensation de cet acide. »

Observations de M. Lamy sur le procédé Deacon.

Dans son exposé de la grande industrie chimique lu à la Société d'encouragement, à propos de l'exposition de Vienne, M. Lamy a fait une analyse du procédé Deacon et quelques observations sur la valeur de ce procédé. Nous croyons donc devoir faire suivre le mémoire de septembre 1872, dont parle M. Lamy et qui n'est autre que celui que nous venons de publier, de la critique de ce savant. On trouvera l'étude de la grande industrie chimique faite par M. Lamy dans les numéros de juillet et août du *Bulletin de la Société d'encouragement*. Nos lecteurs la liront avec fruit, bien que les mêmes questions aient déjà été traitées par M. E. Kopp dans cette Revue. Dr Q.

Procédé Deacon. — Au lieu de chercher à régénérer le peroxyde de manganèse, M. Deacon le supprime, et lui substitue un autre oxyde pouvant se revivifier dans des conditions complétement différentes. En principe, dans cette nouvelle méthode, on fait réagir le gaz chlorhydrique sortant des fours à décomposition du sel, et une quantité d'air convenable, sur du sulfate de cuivre chauffé de 400 à 500 degrés, par l'intermédiaire de larges surfaces rugueuses ou poreuses en terre cuite. L'acide chlorhydrique est partiellement décomposé, et on obtient un courant continu de chlore, avec une quantité constante, très-minime d'ailleurs, d'oxyde de cuivre, lequel se régénère indéfiniment dans les appareils de production, sans manipulations secondaires ou accessoires.

Pour surface d'action, M. Deacon a adopté des boules ou des billes en terre cuite qui ont été imprégnées préalablement d'une dissolution saturée de sulfate de cuivre. Elles sont placées dans des cylindres en fonte, et maintenues, autant que possible, à une température voisine de 450 degrés. L'acide chlorhydrique des fours à sulfate, avec une quantité d'air convenable, est aspiré par un ventilateur à travers les cylindres à décomposition. L'acide non décomposé est condensé à la manière ordinaire; la vapeur d'eau en excès est absorbée dans une tour à coke mouillé par de l'acide sulfurique; enfin, le chlore est dirigé dans les chambres qui renferment la chaux hydratée en couches minces. Seulement, comme ce gaz est dilué dans un volume au moins triple d'air ou plutôt d'azote, on a dû donner une très-grande surface de développement à ces chambres et opérer par absorption méthodique pour arriver à un degré chlorométrique suffisamment élevé. La grandeur même de ces chambres est d'une installation coûteuse. L'absorption serait plus facile, partant le procédé plus applicable, dans le cas où on se proposerait de fabriquer du chlorure liquide ou du chlorate de potasse.

Une autre difficulté est celle de maintenir sensiblement constante la température qui est nécessaire au succès comme à l'économie du procédé. Cette température ne peut guère sortir des limites de 400 à 500 degrés. Au-dessous ou au-dessus, les réactions sont incomplètes, et de plus, dans le cas de l'excès de température, du cuivre est volatilisé et perdu à l'état de

bichlorure. Ajoutons enfin que, d'après les premiers essais faits en grand à Widnes, les surfaces actives semblent perdre de leur efficacité avec le temps, soit à cause des poussières ferrugineuses et autres entraînées par le courant gazeux, soit à cause de l'entraînement du cuivre lui-même, lorque la température atteint le point de volatilisation du bichlorure.

Le procédé de M. Deacon a été publié, pour la première fois, dans un mémoire lu par l'auteur à l'Association britannique, le 15 septembre 1870. Un second mémoire, plus complet que le premier et plus spécialement consacré à un essai d'explication théorique, a paru, en septembre 1872, dans le *Journal of Chemical Society*.

Il ressort de ces publications que M. Deacon considère l'action du sulfate de cuivre, en particulier, comme une action de présence ou catalytique, expression malheureuse qui a été trop souvent acceptée comme explication véritable d'un phénomène qu'on ne sait expliquer, en dispensant de toute recherche plus attentive ou plus approfondie. M. Deacon, je me hâte de le dire, n'est pas un de ces chimistes à se contenter d'un mot; aussi a-t-il cherché une explication aux phénomènes si curieux qu'il a, le premier, observés, et en a-t-il donné une théorie extrêmement ingénieuse sans doute, mais qui ne satisfera pas tous les chimistes. Sans vouloir l'exposer ou la discuter ici, j'en dirai pourtant quelque chose.

M. Deacon admet, comme une conséquence de ses nombreuses observations, que la surface et non la masse de la substance est la mesure de l'action; par suite, que cette action est purement mécanique et nullement chimique, dans le sens qu'on attribue généralement à cette expression. C'est donc en « choquant » le sulfate de cuivre que le mélange d'acide chlorhydrique et d'air se décompose. « Ainsi, dit M. Deacon, l'activité d'une molécule du sel de cuivre dépend de la rapidité avec laquelle le mélange arrive et les produits de la décomposition s'en vont, non qu'il y ait création de force, mais, pour me servir des paroles de Bunsen, l'action catalytique n'est pas équivalente à une quantité illimitée de travail; seulement, pour chaque décomposition effectuée, une quantité équivalente de force est absorbée, exactement comme, dans le cas d'un poids entraîné par un corps qui tombe, il y a une dépense de force équivalente au travail produit. »

Entre autres observations qui servent de base à sa théorie, M. Deacon admet l'inaltérabilité, à peu près absolue, du sel de cuivre. Il a remarqué que du sulfate de cuivre pur, même après une action continuée pendant six mois, ne contient que de simples traces de chlore, et que, si le sulfate est décomposé en présence de la brique, c'est que celle-ci contient probablement une base qui se combine avec l'acide sulfurique.

Cette observation tendrait à faire supposer que le sel de cuivre n'agit bien réellement que par sa présence; d'où l'hypothèse que la décomposition est due au choc des molécules du mélange gazeux contre les molécules du sulfate. Or, une telle supposition n'est pas admissible, ainsi qu'il résulte de nombreuses expériences que j'ai entreprises, sur la même question, depuis le commencement de l'année 1872. Voici, en effet, quelques-uns des résultats que j'ai obtenus, en opérant à la température constante de l'ébullition du soufre, 440 degrés.

Le sulfate de cuivre pur, en petits cristaux, perd d'abord toute son eau de cristallisation, puis, peu à peu, lentement, son acide sulfurique. La proportion de sous-sulfate, d'oxyde et de chlorures formés augmente avec la durée de l'action, laquelle est, dès lors, de même nature que celle de l'oxyde ou d'un chlorure de cuivre placé directement dans le tube à décomposition; de sorte qu'il est assez probable que c'est un oxychlorure qui est comme la base de la série de combinaisons et de décompositions qui s'accomplissent d'une manière continue. La richesse en chlore de l'oxychlorure augmente, quand l'acide chlorhydrique prédomine dans le mélange gazeux; elle diminue et peut être réduite à des traces, quand c'est au contraire l'oxygène qui prédomine. C'est aussi dans ce dernier cas que l'on obtient les plus grands rendements en chlore. Ainsi, pour des mélanges renfermant depuis 60 jusqu'à 5 volumes d'acide chlorhydrique pour 100 d'air, j'ai obtenu depuis 15 jusqu'à 95 pour 100 de chlore. Le phénomène est d'ailleurs beaucoup plus complexe qu'on ne pourrait le croire *a priori*.

Qu'il me soit permis d'indiquer encore quelques résultats, qui ne sont peut-être pas sans intérêt au point de vue pratique. Dans les mêmes conditions de température, de vitesse et de composition du mélange d'acide chlorhydrique et d'air, les oxydes de fer, de manganèse et de

chrome donnent un rendement moindre de près de moitié environ que le cuivre. Mais à des températures plus élevées, au rouge faible, le rendement de ces oxydes s'élève jusqu'à 50 et même 70 pour 100. L'oxyde de manganèse donne un peu plus de chlore que le fer, et son emploi serait préférable à cause de la moindre volatilité de son chlorure. En tout cas, comme il suffit d'imprégner des fragments de brique avec des résidus de chlorure de manganèse impur, la substance active pourrait être renouvelée à peu de frais. La question principale serait celle du combustible. L'oxyde de fer, soit seul, soit disséminé dans la brique, la meulière, la ponce, la bauxite, enfin les résidus de pyrite grillée peuvent être également employés, sans que l'on ait à se préoccuper de la perte de la matière première. La petite quantité de chlorure de fer qui peut distiller n'a aucune importance. La pyrite grillée se conserve longtemps, et, comme elle a l'avantage d'être d'abord désulfurée dans la réaction, elle acquiert plus de valeur comme minerai de fer.

L'INDUSTRIE DU SOUFRE EN SICILE.

Par M. R. Radau.

Au mois de mai 1871, M. Sella, ministre des finances, et M. Castagnola, ministre de l'agriculture, du commerce et de l'industrie, avaient promis à la Chambre italienne de provoquer une enquête sur l'exploitation des soufrières et sur la fabrication de l'acide sulfurique au moyen des pyrites. En conséquence, au mois de février suivant, M. Lorenzo Parodi, ingénieur des mines, ancien directeur des mines de Grottacalda, fut chargé d'étudier les questions qui se rattachent à l'industrie du soufre et d'en faire un rapport.

Ce rapport, qui forme un volume de 240 pages, accompagné de plusieurs cartes, vient d'être publié par ordre de la Commission des enquêtes industrielles sous ce titre : *Sull' estrazione dello solfo in Sicilia e sugli usi industriali del medesimo, relazione dell' ingegnere Lorenzo Parodi*, Firenze, Barbera. Nous emprunterons à cet important travail quelques données d'un intérêt général.

Le soufre à l'état naturel se rencontre en beaucoup de points du globe, mais nulle part en aussi grande abondance qu'en Sicile. On le trouve d'abord comme depôt résultant d'émanations volcaniques actuelles, dans ce qu'on appelle en Italie les *solfatares*, ensuite dans des gisements profonds où il est associé aux roches sédimentaires et qu'on nomme des *solfares* (soufrières). La quantité de soufre natif fournie par les *solfatares* n'entre que pour une faible part dans la production totale. La solfatare de Pouzzoles (près de Naples) est aujourd'hui abandonnée ; celle de Vulcano (îles Lipari) fournissait à peine 200 quintaux de 100 kilogrammes par an, celle de la Guadeloupe 80 ou 100 quintaux ; en Islande, on paraît avoir renoncé à exploiter le soufre des terres volcaniques. Les *solfares* ou mines de soufre proprement dites ont une bien autre importance. En dehors de l'Italie, les plus connues sont celles de Radoboy (Croatie), de Szwoswice (Galicie), de Czarkow (Pologne), de l'île de Milo, d'Apt (1) (département de Vaucluse), de la province de Murcie (Espagne), de Bohar, sur le littoral de la mer Rouge. On trouve encore le soufre natif aux îles Ioniennes, dans la régence de Tunis, au Brésil, dans l'Amérique du Nord (2).

L'Italie continentale a les solfares de la Romagne, qui produisent annuellement plus de 120,000 quintaux de soufre natif, celles de Latera (province de Viterbe) et de Scrofano ; la

(1) « Aux environs d'Apt, dans le département de Vaucluse, il y a une mine de soufre natif, dite *mine des Tapets*, qui renferme de 25 à 40 pour 100 de ce corps combustible en mélange avec du gypse et du carbonate de chaux ; mais jusqu'ici elle n'est pas exploitée. Il y a aussi un gisement de soufre près de Florac, dans la Lozère, dont on ne tire aucun parti. » (J. Girardin, *Leçons de chimie élémentaire appliquée aux arts industriels*, 5e édition, 1872.)

(2) Tout récemment les journaux ont parlé d'une colline de soufre presque pur (le métalloïde s'y trouvait dans la proportion de 85 pour 100), découverte il y a deux ans à 50 kilomètres au sud du chemin de fer *Union-Pacific*, et à 1450 kilomètres à l'ouest d'Omaha.

présence du soufre y a été constatée encore dans les provinces de Volterra, Grosseto et Avellino. En Sicile, le nombre des soufrières en cours d'exploitation atteint aujourd'hui deux cent cinquante, et elles livrent au commerce chaque année 1,800,000 quintaux (180,000 tonnes) de soufre brut, sans compter l'énorme quantité qui est perdue par le traitement du minerai; elles sont disséminées sur le territoire des provinces de Caltanisetta, de Girgenti et de Catane; il existe en outre deux gisements isolés, celui de Lercara (province de Palerme), qui a été compté parmi les plus riches de l'île, et celui de Gibellina (province de Trapani).

Quelques chiffres que nous allons emprunter aux tableaux statistiques de M. Parodi donneront une idée de l'importance de la production de ces mines.

Exportation du soufre de Sicile (en tonnes).

Destination.	1862.	1863.	1866.	1867.	1870.	1871.
France.....	40,327	51,637	43,489	46,855	29,205	16,909
Angleterre	59,862	41,615	73,215	74,607	65,101	31,036
Amérique	14,254	11,559	18,397	12,309	37,464	41,758
Autres pays....	28,881	42,224	44,009	58,549	40,982	81,533
Total.....	143,324	147,035	179,110	192,320	172,752	171,236

On voit qu'en 1867 l'exportation de soufre brut dépassait 192,000 tonnes; de 1868 à 1871, elle s'est maintenue à environ 170,000 tonnes, pendant que l'exportation de soufre raffiné et de fleurs de soufre variait de 400 à 1500 tonnes. On peut donc admettre que les mines de la Sicile produisent aujourd'hui environ 180,000 tonnes de soufre par an, et en y ajoutant ce qui est brûlé dans les fours où on traite le minerai, on trouve que la quantité totale retirée chaque année du sol atteint 250,000 tonnes. En perfectionnant le mode d'exploitation des mines et en développant les moyens de communication, M. Parodi estime que l'extraction pourrait être poussée à 300,000 et même à 400,000 tonnes par an, ce qui, en tenant compte des pertes inséparables du mode de traitement actuel, représenterait une production totale de 250,000 à 300,000 tonnes de soufre brut.

On peut se demander si cette production, qui représente dès à présent un revenu annuel de plus de 20 millions, est destinée à durer éternellement, ou si la Sicile verra un jour se tarir cette source de richesse. Hélas! on peut en prévoir la fin, pour ainsi dire, à jour fixe. D'après les calculs des ingénieurs les plus compétents, les soufrières de l'île seront vides dans cinquante ou soixante ans.

En effet, les mines de soufre de la Sicile occupent une surface totale d'environ 4500 hectares, et en défalquant les roches stériles, on trouve que la superficie des gisements proprement dits ne dépasse guère 2,000 hectares; l'épaisseur moyenne des couches étant comprise entre $3^{m},50$ et 4 mètres, ces gîtes représentent un volume total de 75 millions de mètres cubes de minerai, soit 30 millions de tonnes de soufre brut, dont le tiers au moins a été déjà enlevé; il ne reste qu'environ 20 millions de tonnes à extraire du sol. Au taux de l'extraction actuelle, que nous avons évaluée à 250,000 tonnes par an, il y en aurait encore pour quatre-vingts ans; mais en supposant que l'extraction soit forcée, qu'elle s'élève par exemple à 400,000 tonnes, il est clair que dans cinquante ou soixante ans au plus tard l'exploitation des soufrières de la Sicile touchera à son terme naturel. C'est la conclusion à laquelle arrive M. Parodi, et M. Mottura, qui par un premier calcul avait obtenu une durée probable des mines d'environ deux siècles, a fini par reconnaître qu'il s'était exagéré la richesse des gisements et que l'évaluation de M. Parodi était plus près de la vérité.

Ainsi peut-être avant soixante ans les mines de soufre de la Sicile seront épuisées.

On sait que les houillères de l'Angleterre sont menacées du même sort, seulement les géologues estiment que le terme de la production est moins rapproché : le Royaume-Uni possède encore assez de houille pour alimenter la consommation pendant deux siècles. Les vastes gisements, encore à peu près vierges, de l'Amérique du Nord viendront ensuite se substituer aux bassins carbonifères de l'Europe et prolonger pendant quelque temps encore le terme fatal; puis un jour viendra où les générations qui nous succéderont devront apprendre à se passer du précieux combustible entassé dans les entrailles de la terre.

L'épuisement prochain des soufrières de la Sicile menace-t-il l'industrie d'un danger

analogue? Est-il à craindre qu'il en résulte un arrêt dans la fabrication de l'acide sulfurique, cette cheville ouvrière de la grande industrie chimique? Heureusement non. Depuis longtemps, une substance minérale des plus répandues, la pyrite, remplace le soufre natif dans la fabrication de l'acide sulfurique, et dès aujourd'hui il se consomme en Europe chaque année 800,000 tonnes de pyrites, qui représentent 250,000 tonnes de soufre brut, — autant qu'en fournissent les mines de la Sicile. Or l'abondance naturelle des pyrites supporterait une consommation pour ainsi dire illimitée. Il n'en est pas moins intéressant de se rendre compte de l'état actuel de l'industrie du soufre en Sicile et des progrès dont elle paraît susceptible.

Le minerai que l'on exploite est un calcaire marneux injecté de soufre, dont la présence se trahit d'ordinaire par des affleurements blanchâtres, composés d'une substance granuleuse ou pulvérulente que les mineurs du pays appellent *briscale*, et qui n'est autre chose que du sulfate de chaux hydraté. La profondeur des mines varie de 40 à 100 mètres; on y descend par des galeries inclinées que l'on creuse en suivant les filons, et qui sont soutenues par des piliers abandonnés. Les mineurs ou *picconieri* abattent les blocs du soufre au moyen du pic, et l'enlevage a lieu à dos d'enfants. La journée d'un mineur est de six à huit heures, dont cinq à six heures de travail effectif, et lui rapporte environ 2^{fr}.50. Il lui faut en moyenne trois jours pour abattre une *caisse* (*cassa*) de minerai, unité de volume conventionnelle qui varie beaucoup suivant les localités, — depuis 2 mètres cubes $^1/_2$ jusqu'à 5 mètres cubes; en moyenne la *cassa* représente 3 mètres cubes $^1/_2$. Les porteurs qui enlèvent les blocs de soufre dans des sacs qu'ils chargent à dos sont des enfants de dix à dix-huit ans; ils gagnent de 1^{fr}.35 à 1^{fr}.70 en faisant de vingt à quarante voyages par jour, et chaque *picconiere* emploie, selon la profondeur de la mine, un, deux, trois ou quatre porteurs.

Jusqu'à présent, les mines n'ont jamais été poussées au delà de 100 mètres, à cause de la difficulté que des profondeurs plus considérables présenteraient pour l'enlevage du minerai par les moyens en usage; mais il serait facile d'aller au delà de cette limite, et d'exploiter les veines jusqu'à des profondeurs d'au moins 150 mètres, si l'on avait recours à un système d'exploitation rationnel, que M. Parodi esquisse à grands traits en l'appropriant par des modifications nécessaires aux diverses catégories de mines. Tous les frais compris, on peut fixer le prix de revient actuel d'une tonne de minerai à 5^{fr}.10 en moyenne. Par le système d'extraction que recommande M. Parodi, les frais ne seraient guère diminués que de 20 centimes; la tonne de minerai reviendrait donc encore à 4^{fr}.90; mais l'économie réalisée consisterait dans l'accroissement du produit des mines par l'attaque des couches très-profondes sans augmentation sensible des frais d'extraction. Là est d'ailleurs le seul progrès que l'on puisse concevoir dans l'exploitation des mines de soufre de la Sicile, car il n'est guère probable qu'on puisse perfectionner le mode de traitement du minerai, quelque grossier que soit le procédé en usage; le manque de combustible empêchera toujours les nouveaux procédés d'être d'une application économique.

Le minerai qui sort des soufrières est soumis sur place à un traitement des plus primitifs : c'est une simple fusion où le soufre lui-même sert de combustible, et qui a lieu presque en plein air, sans aucun souci des pertes qui en résultent. Aussi le minerai, qui renferme le soufre dans la proportion de 15 à 40 pour 100, ne rend-il en général que les deux tiers de ce qu'il contient, c'est-à-dire de 10 à 25 pour 100; le rendement moyen est de 14 pour 100.

Le procédé habituel est celui des *calcaroni*. Sur un plan incliné, on empile, sous forme de cône aplati, un amas de minerai de quelques centaines de mètres cubes que l'on maintient par des murs en calcaire compacte et que l'on recouvre de poussières du même minerai; c'est ce qu'on appelle un *calcarone*. Les gros blocs se placent de préférence au centre, les menus morceaux à la circonférence; sur la sole même du *calcarone*, on forme avec des blocs à peu près stériles une espèce de voûte qui aboutit au trou de coulée (*la morte*), situé à la partie la plus basse du mur, et provisoirement fermé par une faible cloison en maçonnerie. Par cette disposition, on empêche la température de s'élever outre mesure près de l'orifice qui doit donner passage au soufre liquide. Quand tout le minerai a été entassé, on allume le *calcarone* en jetant des tisons de paille soufrée dans les cheminées verticales ménagées à cet effet; après les avoir laissé brûler pendant quelques heures, on ferme toutes les issues, et l'on

abandonne le calcarone à lui-même. Au bout de sept ou huit jours, les premières vapeurs d'acide sulfureux se font jour à travers la couche de poussière qui recouvre le minerai. Dès qu'on a constaté (par de petites ouvertures bouchées avec de l'argile) que la *morte* est pleine de soufre liquide, on commence à démolir la cloison, et le soufre qui s'écoule est recueilli dans des formes en bois de peuplier (*gavite*) pour le façonner en pains (*balate*) de 50 à 60 kilogrammes. Ces pains ont la forme de pyramides tronquées; mais pendant le transport à bord des navires, ils se brisent généralement en fragments irréguliers.

La capacité des *calcaroni* est très-variable; on en voit de 10, 20, 50, 100, 200 et même 500 *caisses*, c'est-à-dire qu'ils renferment depuis 35 jusqu'à 2000 mètres cubes de minerai. Dans les centres miniers où les *calcaroni* marchent toute l'année, ils ont généralement des dimensions assez modestes; là au contraire où on ne peut fondre le soufre qu'une partie de l'année, on construit des *calcaroni* de très-grande dimension où l'on traite en quatre ou cinq mois le produit de toute l'année.

La durée de l'opération, depuis la mise en monte du *calcarone* jusqu'à la coulée de la dernière *balata*, varie nécessairement avec la nature du minerai, les circonstances atmosphériques, etc. D'après M. Parodi,

Pour un calcarone de 50 à 60 caisses, on compte de 30 à 35 jours.
— — 200 à 250 — — 50 à 60 —
— — 400 à 500 — — 80 à 90 —

Avec un calcarone de 500 caisses, on ne peut guère entreprendre qu'une fusion par an, car l'opération complète, en y comprenant le temps nécessaire pour le refroidissement, demande quatre mois, et ce n'est qu'en été qu'on peut trouver une période de temps aussi longue à peu près sans pluie. Un calcarone moyen, de 200 à 250 caisses, peut opérer trois fusions; un calcarone de 100 caisses peut en opérer, sans difficulté, six ou huit par an. C'est pour cette raison que les calcaroni de petites dimensions sont beaucoup plus profitables, bien que les frais de construction soient relativement plus élevés pour eux. D'après M. Parodi,

Un calcarone de 500 caisses permet de fondre 500 caisses par an avec une dépense de 3000 francs.
— 200 à 250 — 700 — — — 1700 —
— 100 — 700 — — — 800 —

En moyenne, pour obtenir 1 quintal de soufre brut, il faut 7 quintaux de minerai, qui valent 3^{fr}.57. En comptant 53 centimes pour la fusion, 1 franc pour les frais généraux, 1^{fr}.50 pour la redevance à payer au propriétaire du sol, on trouve que le prix de revient du quintal de soufre brut est de 6^{fr}.60 livré sur place, et il ne paraît guère possible d'aller au-dessous.

C'est que, malgré les inconvénients qu'il offre, le procédé des *calcaroni* est encore le plus expéditif et le moins coûteux d'opérer la fusion du minerai. Ces inconvénients sont nombreux.

D'abord, on perd par la combustion 25 ou 30 pour 100 du soufre que renferme le minerai. Ensuite les vapeurs sulfureuses qui se dégagent vont se répandre dans l'atmosphère au grand dommage des cultures et de la santé des ouvriers. Dans les centres miniers où l'on travaille toute l'année, il est défendu d'établir les *calcaroni* à moins de 200 mètres des habitations et à moins de 100 mètres des champs cultivés; dans les provinces où cette restriction n'est pas appliquée, on ne peut brûler le soufre que du 1er août au 31 décembre, c'est-à-dire depuis l'époque des moissons jusqu'à celle de la germination des semailles nouvelles. Ces précautions, qui entravent l'exploitation des soufrières, sont loin de suffire à la protection de l'agriculture. Il faut avouer toutefois que le *calcarone* est déjà un progrès réel sur la méthode en usage avant 1850, car alors on se bornait à disposer le minerai en petits tas (*calcarelle*) de 2 ou 3 mètres de diamètre, que l'on allumait à découvert à l'approche de la nuit; le matin, le soufre commençait à couler, et le soir du même jour la fusion était terminée. On recueillait ainsi à peine un tiers du soufre contenu dans le minerai, tout le reste s'en allait sous forme d'acide sulfureux empoisonner les campagnes environnantes.

Aux mines de Madore (Lercara), on employait encore, il y a quelques années, pour le trai-

tement des minerais pauvres, le four Durand, qui consiste dans une chambre carrée de 2 mètres de côté, à sole inclinée en maçonnerie. Ce système ne différait pas essentiellement de celui des *calcaroni*, le *calcarone* était simplement fractionné en une batterie de fours; mais une opération complète ne durait que vingt-quatre heures, et les produits de la combustion s'échappaient par des tuyaux qui aboutissaient à une cheminée centrale.

Dans ces derniers temps, on a essayé plusieurs procédés nouveaux où la fusion du soufre est obtenue à l'aide de combustible ordinaire. Aux mines de Col di Serio (Lercara), on a expérimenté le four Hirzel, où le minerai est chauffé en vase clos; le minerai est épuisé d'une manière plus complète, mais le prix de revient du quintal de soufre est augmenté de 20 pour 100. Le système Gill, fondé sur l'emploi de l'air chaud, et celui de M. Kayser (sublimation dans des cornues de fonte) n'ont pas été trouvés plus pratiques. Le système de M. Condy Bollmann, qui repose sur l'emploi du sulfure de carbone, et qui a été expérimenté en 1868 aux Bagnoli, près de Naples, serait, d'après M. Parodi, un bon procédé de laboratoire, mais ne supporterait pas l'application en grand.

Enfin le four Thomas est fondé sur l'emploi de la vapeur d'eau surchauffée à 115 degrés comme agent de transmission de la chaleur engendrée par un combustible ordinaire. Ce procédé fut d'abord essayé à Paris, il y a huit ou dix ans; au mois de janvier 1868 commençait à fonctionner à Palerme un appareil construit pour le compte de la *Société privilégiée pour la fusion du soufre en Italie*. Depuis cette époque, le système a été notablement simplifié, et la Société a installé ses appareils dans un certain nombre de mines (Madore, della Croce, Montedoro, Sommatino, Floristella, etc.), où elle se charge de la fusion du minerai moyennant un prélèvement d'environ 30 pour 100 sur le produit brut; ces 30 pour 100 représentent l'augmentation du rendement obtenu par la nouvelle méthode, car le minerai traité au four Thomas doit rendre 21 pour 100 au lieu de 14, comme dans les *calcaroni*. Mais la fusion coûte encore, avec ces appareils, 2^{fr}.56 par quintal de soufre obtenu, et il en résulte que le procédé n'offre, au point de vue économique, aucun avantage sérieux sur les *calcaroni*. En définitive, tous les systèmes nouveaux qui ont été proposés ou mis à l'essai se heurtent à la cherté du combustible, et ne pourraient donner de bons résultats que si on pouvait se procurer du charbon à 25 ou 30 francs la tonne, au lieu de le payer 60 francs la tonne.

Provisoirement, il ne paraît donc pas possible d'abaisser davantage le prix de revient du soufre brut livré sur place. Au contraire, les frais de transport, des lieux d'origine aux ports de Catane, Terranova, Licata, Porto-Empedocle, Palerme, se trouveront réduits de moitié (de 2^{fr}.50 par quintal à 1^{fr}.30 en moyenne) par l'ouverture du réseau de voies ferrées dont la construction est projetée et dont quelques tronçons ont été déjà livrés à la circulation. Au lieu de 4 millions $^1/_2$, les transports ne coûteront plus, chaque année, que 2 millions $^1/_2$, ce qui représente une économie annuelle de 2 millions. Somme toute, le prix du quintal de soufre brut livré à bord d'un bâtiment dans les ports de Sicile était en 1871 de 12 francs, en y comprenant le droit d'exportation, qui est de 1 franc; avant deux ans, grâce aux chemins de fer, ce prix se trouvera réduit à 10^{fr}.50, et on pourrait l'abaisser à 9^{fr}.50 en supprimant le droit d'exportation. Moyennant cette réduction de 2^{fr}.50, le soufre de Sicile pourrait être livré au prix de 11 ou 12 francs le quintal à Marseille, de 12 ou 13 francs dans les ports de l'Angleterre et de la mer du Nord. Il s'agit de savoir si ces prix permettraient de soutenir la concurrence des pyrites.

On sait que sur les 500,000 tonnes de soufre que consomme l'industrie chaque année, plus de la moitié, peut-être les trois cinquièmes, proviennent des pyrites, qui renferment le soufre non pas à l'état naturel, mais sous forme de sulfure de fer. On ne les utilise pas pour l'extraction du fer, à cause de la mauvaise qualité du produit; on se contente de les griller pour en chasser le soufre sous forme de gaz sulfureux, qui sert à la fabrication de l'acide sulfurique; enfin on en retire la petite quantité de cuivre qu'elles renferment souvent, et qui en double la valeur commerciale. Cette dernière circonstance, jointe à l'abondance naturelle des pyrites de fer et à la facilité avec laquelle on les exploite, les recommande comme un succédané de tout point avantageux du soufre natif pour la fabrication de l'acide sulfurique, et leur donnerait le pas sur ce dernier quand même le quintal de soufre brut ne reviendrait pas plus cher que le quintal de soufre fourni par les pyrites. Les fabricants

tiendraient toujours compte de la plus-value due au cuivre des pyrites, et de la sécurité avec laquelle ces dernières leur permettront de s'approvisionner amplement en tout temps, tandis que le soufre natif peut subitement leur manquer par suite de complications politiques qui viendraient interrompre les communications avec la Sicile, sans parler de l'épuisement prochain des mines, qui mettra fin à la fabrication ayant pour base le soufre natif. Ainsi bien des raisons militent dès à présent en faveur des pyrites contre le soufre natif; mais la plus grave, c'est que le soufre natif coûte plus cher que celui que renferment les pyrites. En effet, d'après les calculs de M. Parodi, la substitution des pyrites à la place du soufre pour la fabrication de l'acide sulfurique représente à première vue une économie de 4 à 6 francs par quintal de soufre, selon les pays; cette économie est de :

4 francs pour Marseille,
6 francs pour la Belgique et la France du Nord,
5 à 6 francs pour l'Angleterre.

Dans ce calcul, on n'a comparé que le prix du soufre et celui des pyrites; mais M. Balard a montré que l'emploi du soufre natif offre sur les pyrites certains avantages pratiques qu'il évalue à 2 ou 3 francs par quintal de soufre employé. M. Parodi trouve que ces avantages équivalent à une économie de $2^{fr}.27$; l'économie réalisée par l'emploi des pyrites se réduit ainsi à :

$1^{fr}.73$ pour Marseille,
$3^{fr}.73$ pour la Belgique,
$3^{fr}.23$ pour l'Angleterre.

On voit que malgré tout les pyrites l'emportent sur le soufre natif.

La diminution de $2^{fr}.50$ que pourrait subir le prix du soufre de Sicile ne suffirait pas évidemment à lui assurer la supériorité; les fabriques de l'Angleterre, de la Belgique, de la France du Nord, auraient encore avantage à se servir des pyrites; à Marseille seulement, on réaliserait une faible économie de 77 centimes par quintal en préférant aux pyrites le soufre brut de Sicile.

Ce n'est pas assez pour que l'Italie se décide à supprimer le droit d'exportation, qui procure à l'État un revenu de 2 millions. En maintenant ce droit, on ne pourra, il est vrai, abaisser le prix du soufre que de $1^{fr}.50$, de sorte que les fabricants d'acide sulfurique préféreront les pyrites, même à Marseille; mais il ne faut pas oublier qu'en dehors des fabriques d'acide sulfurique le soufre sert à une foule d'usages où il est employé à l'état naturel. Le soufre de Sicile a donc malgré tout son débouché assuré. Ce qui le prouve encore c'est que depuis quarante ans la production des soufrières a quadruplé, en dépit de l'extension croissante qu'a prise en même temps la consommation des pyrites de fer. Pour suffire seule aux besoins de l'industrie, la Sicile serait d'ailleurs dès aujourd'hui obligée de doubler sa production, ce qui ne ferait qu'abréger la durée des trésors souterrains qu'elle possède encore. Il paraît donc parfaitement inutile de forcer une production qui ira d'elle-même en augmentant peu à peu jusqu'au jour peu éloigné où les mines seront épuisées.

Ce jour-là, les pyrites seront appelées à suppléer aussi le soufre brut dont l'industrie a besoin. On sait, en effet, que des quantités énormes d'acide sulfurique, obtenu à l'aide des pyrites, sont consommées pour la fabrication de la soude artificielle par le procédé Leblanc, et que le soufre passe dans les résidus. Si on parvenait à régénérer économiquement le soufre ainsi perdu, il y aurait là, d'après M. Parodi, de quoi livrer au commerce chaque année 1 million de quintaux de soufre brut, au prix de 12 ou 13 francs le quintal.

Divers procédés ont été déjà mis à l'essai pour retirer le soufre des marcs de soude. Le traitement par voie sèche, proposé par M. Bell, directeur du Washington-Alcali-Works, près Newcastle, n'a aucune valeur pratique.

M. Parodi décrit deux procédés fondés sur le traitement des marcs par l'acide chlorhydrique après oxydation préalable par l'air; c'est d'abord le procédé de M. Schaffner, directeur de l'usine d'Aussig (Bohême), ensuite celui de M. L. Mond, actuellement directeur de la fabrique de produits chimiques de MM. Hutchinson et Comp., à Widnes, qui est aussi mis en pratique à Stolberg. M. Parodi mentionne enfin les résultats obtenus par M. Buquet à l'usine de Dieuze; mais il ne paraît pas avoir eu connaissance des importants travaux de

M. E. Kopp, où l'on trouve la description du procédé employé à Dieuze, avec les perfectionnements qui y ont été successivement apportés, ainsi qu'une discussion approfondie de la méthode de M. Mond, qui semble décidément moins pratique que le procédé de M. Kopp (1). Ce qui est certain, c'est que la régénération du soufre contenu dans les charrées de soude est déjà pratiquée par un grand nombre d'usines (cinq en Angleterre, douze en Allemagne, etc.), et que cette pratique tend à se généraliser de plus en plus.

M. Parodi se demande finalement s'il sera possible, en y stimulant la fabrication de l'acide sulfurique, d'acclimater en Italie la grande industrie chimique. Sa réponse à cette question est négative : le manque de combustible semble interdire à ce pays certaines branches d'industrie. Au prix actuel du soufre, il est possible de fabriquer en Italie de l'acide sulfurique, mais non le sulfate, encore moins le carbonate de soude. La réduction prévue des frais de transport permettra peut-être au sulfate de soude indigène de soutenir la concurrence du sulfate importé, mais il n'en sera pas de même du carbonate, dont la fabrication nécessite une trop grande quantité de combustible.

Or ce serait surtout la fabrication du carbonate qui consommerait l'acide sulfurique et le sulfate de soude indigènes, car les autres branches d'industrie n'en font en Italie qu'une consommation fort modeste, ainsi qu'il résulte des chiffres suivants, qui représentent les quantités d'acide sulfurique, de sulfate de soude et de soude artificielle importées dans ce pays :

	1861.	1870.
Acide sulfurique.....	86 tonnes.	268 tonnes.
Sulfate de soude.....	78 —	156 —
Carbonate de soude ...	4302 —	6615 —

Lorsqu'on songe qu'en 1860 l'Angleterre exportait environ 100,000 tonnes de sels de soude et en 1871 près de 200,000, on conviendra que l'Italie n'a pas été pour beaucoup dans cette consommation extraordinaire.

Pour y activer la fabrication de l'acide sulfurique et du sulfate de soude, il faudrait donc pouvoir d'abord y acclimater celle de la soude artificielle, qui ne paraît avoir aucune chance de succès dans un pays privé de combustible (2); M. Parodi en conclut que la fabrication des produits chimiques ne prendra jamais un grand essor en Italie.

DÉCOUVERTE DE LA DIGITALINE CRISTALLISÉE (3).

Par M. Ch. Nativelle.

Mes premières recherches sur la digitale, qui remontent à une époque bien éloignée déjà, me donnèrent à penser qu'il devait exister dans cette plante si active autre chose que le

(1) *L'utilisation et la dénaturation des résidus de la préparation du chlore et de la fabrication de la soude artificielle*, par M. E. Kopp (*Moniteur scientifique*, du 1er août 1866, p. 641-658).

La dénaturation et l'utilisation des résidus de la fabrication de la soude et du chlorure de chaux à Dieuze, par M. E. Kopp (*Moniteur scientifique*, du 15 mars 1868, p. 242-260).

(2) Le rapport de M. Kopp sur l'Exposition de Vienne (*Moniteur scientifique*, juin 1874) nous apprend pourtant qu'il vient de se constituer à Livourne une « Société anonyme pour la fabrication de la soude en Italie, » et que dans ce pays l'industrie chimique en général montre depuis quelques années une remarquable activité. L'avénement, ou plutôt la résurrection du procédé à l'ammoniaque pour la fabrication de la soude, que M. Solvay applique aujourd'hui avec tant de succès à Couillet, près Charleroi, procédé que M. Parodi mentionne à peine, mais qui a fortement occupé l'attention du jury à l'Exposition de Vienne, pourrait aussi modifier les conditions de la grande industrie chimique en Italie.

(3) Nous avons tardé jusqu'à ce jour à publier le travail de M. Nativelle, parce que nous savions de lui que, depuis la publication faite dans les *Mémoires de l'Académie*, il avait amélioré son procédé et l'avait rendu facile pour tout le monde. Le *Journal de pharmacie* venant de publier ce procédé dans son numéro d'août, nous allons le reproduire; mais nous croyons devoir faire précéder ce perfectionnement du Mémoire

produit amorphe en usage sous le nom de *digitaline*, et que, le *premier*, j'étais parvenu à isoler.

C'est avec cette conviction que toute substance active recèle un principe immédiat cristallisable, doué de ses propriétés essentielles, que je me livrai à de nouvelles recherches, prenant à tâche, quelles que fussent les difficultés que je savais avoir à surmonter, de les poursuivre jusqu'au bout, c'est-à-dire jusqu'à ce que j'eusse obtenu, par un mode simple, et dans son plus grand état de pureté, ce principe actif cristallisé de la digitale, sur l'existence duquel je n'avais aucun doute.

Après de longues et patientes recherches, mes prévisions se sont réalisées.

La *digitaline cristallisée*, qui toujours s'était dérobée aux investigations des chimistes, est enfin acquise à la science.

Cette nouvelle substance se présente en cristaux légers, très-blancs, formés d'aiguilles courtes et déliées groupées autour du même axe.

La digitaline cristallisée est très-amère, d'une amertume persistante, qui rappelle, à part son intensité, celle de la digitale.

Comme elle est à peine soluble dans l'eau, sa saveur se développe lentement; pour bien l'apprécier, il suffit d'en dissoudre une parcelle dans une goutte d'alcool; une trace de ce soluté prouvera son amertume.

L'alcool froid à 90 centièmes la dissout bien : 12 parties suffisent; bouillant, il n'en faut que la moitié : elle cristallise par le refroidissement.

L'alcool anhydre la dissout moins facilement.

L'éther sulfurique à 65 degrés, exempt d'alcool, n'en dissout que des traces.

Le chloroforme pur est son meilleur dissolvant : elle s'y dissout à froid en toutes proportions; ce caractère servira à constater sa pureté.

Le chloral anhydre la dissout rapidement; peu à peu le soluté prend une teinte rosée qui se communique aux cristaux de chloral hydraté qui se produisent aux parois du verre, au-dessus du liquide; cette teinte change bientôt, passe au ton vineux, plus durable, et de là au vert bleu foncé, qui persiste longtemps.

La benzine et le sulfure de carbone ne la dissolvent pas.

L'eau la dissout à peine, même bouillante; cependant elle acquiert une saveur amère prononcée.

Chauffée au-dessous de 100 degrés, elle devient électrique; cette propriété est remarquable : lorsqu'on la sèche au bain-marie pour la soumettre au chloroforme par la trituration, elle est lancée contre les parois de la capsule et jusque sur les doigts, où elle adhère et dont elle ne se détache que difficilement.

Les acides la dissolvent, réagissent sur elle et donnent les colorations suivantes :

Acide chlorhydrique concentré : coloration jaune qui passe au vert émeraude;

Acide sulfurique : coloration verte, qui, par la vapeur de brome, passe au rouge groseille; étendu d'eau, le soluté redevient vert;

Acide azotique : pas de coloration d'abord, puis teinte jaune persistant par l'addition de l'eau;

Eau régale : coloration jaune, qui peu à peu passe au vert obscur;

Acides sulfurique et azotique, à parties égales : coloration rose terne, qui promptement passe au violet foncé.

Chauffée sur une lame de platine, elle fond d'abord sans se colorer, brunit, se boursoufle, répand d'abondantes vapeurs, et disparaît sans laisser de traces.

La digitaline cristallisée n'a point d'odeur; elle est neutre, non azotée.

L'analyse élémentaire de cette substance a donné pour résultats :

---

primitif, qui aidera certainement à faire mieux comprendre et à suivre les détails, ce qui n'est pas toujours facile, du procédé définitif adopté et recommandé aujourd'hui aux fabricants par l'auteur

Sans aucun doute, ces derniers le simplifieront beaucoup et le rendront surtout plus économique et moins long. Dr Q.

Carbone.....	51.33
Hydrogène.....	6.85
Oxygène.....	41.82
	100.00

EXTRACTION DE LA DIGITALINE CRISTALLISÉE

(Principe actif pur de la digitale.)

Lorsqu'on traite par l'eau la digitale, suivant la méthode indiquée pour en obtenir le produit amorphe, nommé *digitaline,* elle est loin d'être épuisée.

L'eau, n'ayant d'action que sur les parties solubles, extractives et salines de la plante, laisse *intact* dans le résidu, fortement amer encore, et qu'on abandonne comme épuisé, le principe actif cristallisable, uni à un autre principe, très-amer aussi, qui s'en rapproche par ses propriétés, mais qui ne cristallise pas (1).

Ce principe secondaire, d'où semble dériver la digitaline cristallisée, possède, comme elle, mais à un degré moindre, les mêmes réactions; je le nomme *digitaline amorphe.*

La liqueur de ce traitement par l'eau ne contient pas trace de digitaline cristallisée.

Le produit amorphe qu'on en sépare est soluble à froid dans l'eau, en toute proportion; je le désigne sous le nom de *digitaléine,* pour le distinguer de la digitaline amorphe, qui n'est soluble que dans l'alcool.

De ce traitement de la digitale par l'eau, il résulte que c'est le résidu, *perdu jusqu'ici,* qui devient le plus intéressant. C'est sur lui surtout que j'ai dirigé mes recherches. Le but atteint, j'ai dû, pour éviter deux opérations, m'occuper d'un autre mode, afin d'agir directement sur la plante. Après de nouvelles difficultés, bien des tâtonnements encore, je suis arrivé aux mêmes résultats qu'en opérant sur le résidu.

Voici ce mode, rendu aussi simple qu'il m'a été possible :

1000 parties de poudre grossière de digitale des bois (2) sont humectées avec 1000 parties d'eau tenant en dissolution 250 parties d'acétate plombique cristallisé; douze heures après on ajoute 80 parties de bicarbonate sodique, en poudre fine (3); on prolonge le contact douze autres heures, en ayant soin de mêler de nouveau de temps en temps.

On met ce mélange dans un cylindre à déplacement, en le tassant suffisamment, et on l'épuise jusqu'à cessation d'amertume, avec de l'alcool à 50 centièmes.

On obtient environ 5000 parties de liqueur (4), qu'on distille pour en retirer tout l'alcool (5). La liqueur restante est évaporée au bain-marie, jusqu'à réduction de 1000 parties; refroidie, on l'introduit dans un flacon et on l'étend de trois fois son poids d'eau : il s'en sépare une matière jaunâtre, poisseuse, très-amère, composée de toute la digitaline cristallisée, de la digitaline amorphe et de la digitine; cette dernière apparaît au milieu de la masse en petits cristaux brillants. Vingt-quatre heures après, on décante la liqueur surnageante, devenue claire (6); on met le dépôt sur un filtre, on entraîne par un peu d'eau la liqueur qui l'im-

(1) Outre ces deux principes actifs, se trouve dans ce résidu une substance relativement abondante, qui cristallise en même temps que la digitaline et que d'abord j'avais confondue avec elle, mais qui est *totalement* dépourvue de saveur. Je la nomme *digitine.*

(2) La digitale des bois récoltée en mai, avant le développement de la tige florale, est plus riche en principes actifs, notamment en digitaline cristallisée. Elle doit être séchée avec soin, dans un grenier bien ventilé ou dans une étuve à courant d'air, et conservée à l'abri de la lumière.

(3) Ce sel a pour but de saturer l'acide acétique rendu libre par la fixation du plomb sur la partie extractive et tannante de la plante; le mélange, en se neutralisant, retient dans le résidu ce qui est étranger aux principes actifs; la liqueur qui en résulte se trouve ainsi très-décolorée et mieux que ne l'aurait fait le sel plombique basique qui, d'ailleurs, par son alcalinité, altère les produits. Ces réactions, dans la poudre même, évitent les longues et encombrantes filtrations nécessaires pour en séparer les précipités, et la perte de la liqueur dont ils sont imprégnés.

(4) Cette liqueur représente toute la digitale, moins la partie ligneuse, le tannin, l'extractif et la chlorophylle.

(5) Le bain-marie doit avoir, à sa partie supérieure, un diaphragme en toile métallique ou autre, afin d'empêcher la mousse qui se produit sur la fin de l'opération d'être entraînée dans le serpentin.

(6) Cette liqueur, qui ne contient plus que de la *digitaléine,* sera traitée à part.

prègne, et on l'étend sur des doubles de papier poreux ; bien essoré, on obtient en moyenne 50 parties de cette matière. On la dissout dans 1000 parties d'alcool à 60 centièmes, bouillant; on la laisse refroidir; une partie de la digitine cristallise aux parois du ballon. On verse dans cette liqueur un soluté, fait avec 5 parties d'acétate plombique cristallisé et 10 parties d'eau chaude, qu'on étend de son volume d'alcool. On sépare, par le filtre, le précipité (1) et on ajoute à la liqueur limpide et bien décolorée un autre soluté fait avec 3 parties de phosphate sodique et 9 parties d'eau chaude; on filtre de nouveau, on distille pour en retirer l'alcool; on évapore au bain-marie le résidu de la distillation, jusqu'à réduction de 100 parties; on laisse refroidir : la matière jaune, poisseuse, se sépare, comme d'abord, mais plus pure (2), de la liqueur devenue aqueuse; on met le tout sur un filtre, on lave avec un peu d'eau et on étend sur des doubles de papier poreux, comme il est dit plus haut : bien essoré, on obtient de 20 à 25 parties de cette matière; on la dissout, à chaud, dans un ballon avec le double de son poids d'alcool à 60 centièmes, et on abandonne le tout dans un lieu froid.

La digitine cristallise aussitôt le refroidissement; puis, quelques jours après, apparaissent au milieu d'elle les cristaux rayonnés, jaunâtres, un peu opaques, de la digitaline (3).

Lorsqu'ils ne paraissent plus augmenter, on met le tout dans un cylindre à déplacement, garni d'un tampon de coton; la liqueur mère écoulée (4), on sépare celle adhérente aux cristaux en versant dessus de l'alcool à 35 centièmes; le magma jaunâtre est dissous à chaud dans 100 parties d'alcool à 90 centièmes; on ajoute 5 parties de charbon animal lavé, on fait bouillir quelques minutes, on filtre, et on distille jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien; on sèche les cristaux résultants dans une capsule, au bain-marie; on les réduit en poudre fine qu'on introduit dans un flacon à l'émeri, et sur lesquels on verse 20 parties de leur poids de chloroforme pur (5). La proportion de ces cristaux est de 2 à 3 parties. On agite fortement : la digitaline cristallisée seule se dissout, la substance inerte (digitine) restée intacte vient occuper la partie supérieure du chloroforme, à mesure qu'il s'éclaircit; on filtre vingt-quatre heures après dans un entonnoir couvert; la solution passe vite et limpide; on sépare avec un peu de chloroforme celle qui imprègne le résidu (6). On distille à siccité; le produit cristallisé du ballon est la digitaline colorée par une matière jaune assez tenace (7); on la dissout dans 10 parties d'alcool à 85 centièmes; on fait bouillir quelques minutes avec un peu de noir animal lavé, on filtre et on agite jusqu'à refroidissement; le tout ne tarde pas à se prendre en masse. Quelques jours après, on sépare par déplacement les cristaux déjà bien décolorés de la liqueur mère (8); celle restée adhérente est entraînée par un peu d'alcool à 35 centièmes : on recommence cette opération jusqu'à ce qu'ils soient blancs.

Enfin on les dissout une dernière fois, à saturation, dans l'alcool distillé à 90 centièmes, bouillant : le soluté incolore est versé dans une capsule en verre couverte d'un disque. La digitaline pure apparaît bientôt sous formes d'aiguilles fines, blanches et brillantes, groupées autour du même axe.

L'alcool presque évaporé, on la sèche sur des doubles de papier de soie.

1000 parties de feuilles de digitale donnent 1 partie de digitaline cristallisée.

---

(1) Ce précipité sera repris plus loin pour en retirer la *digitine* qu'il contient en assez forte proportion : 2 parties au moins, outre celle qui sera séparée bientôt de la digitaline cristallisée.

(2) Cette purification est indispensable, autrement la digitaline ne cristalliserait pas.

(3) Cette teinte et cette opacité disparaissent par la purification.

(4) Cette liqueur-mère tient en dissolution la *digitaline amorphe;* j'indiquerai bientôt le moyen de l'en séparer.

(5) Le chloroforme doit être bien exempt d'alcool ; on l'en sépare facilement en l'agitant avec son volume d'eau et en distillant après décantation.

(6) Ce résidu retient peu de digitaline ; il se compose presque en totalité de digitine ; il est utile cependant de le reprendre par le chloroforme après l'avoir séché et mis en poudre.

(7) Cette matière colorante rougit par les alcalis comme celle du curcuma.

(8) Cette liqueur-mère, d'une teinte jaune prononcée, retient beaucoup de digitaline cristallisée et un peu de digitaline amorphe. On la sépare de cette dernière et on l'amène à blancheur par des cristallisations successives.

DIGITALINE AMORPHE

(Principe secondaire de la digitale, insoluble dans l'eau.)

La digitaline amorphe se trouve dans la première liqueur mère, dense, colorée, au milieu de laquelle s'est déposée la digitaline cristallisée.

Pour l'obtenir, on étend cette liqueur de deux fois son volume d'alcool à 80 centièmes; on ajoute 10 parties de charbon animal, on fait bouillir quelques minutes, on filtre et on distille. Le résidu de la distillation, séparé de la partie aqueuse surnageante, séché au bain-marie et pulvérisé, constitue la digitaline amorphe.

Elle est insoluble dans l'eau, soluble en toute proportion dans l'alcool, et en partie seulement dans le chloroforme.

EXTRACTION DE LA DIGITALÉINE

(Principe amorphe de la digitale, soluble dans l'eau.)

La digitaléine s'obtient de la liqueur d'épuisement d'où s'est déposée, après en avoir séparé l'alcool, la matière poisseuse qui a donné la digitaline cristallisée.

Cette liqueur, totalement aqueuse, ne contient plus que ce principe secondaire amorphe (1), tout à fait soluble dans l'eau.

On verse dans cette liqueur un soluté fait avec 50 parties de phosphate sodique (2) et 150 parties d'eau, on filtre et on ajoute à la liqueur un autre soluté fait avec 50 parties de tannin et 200 parties d'eau (3); le tannate digitaléique, en flocons volumineux, ne tarde pas à se réunir et à s'agglutiner au fond du vase.

Le lendemain on décante la liqueur surnageante, on lave le tannate avec un peu d'eau tiède en le malaxant et en l'étirant comme on le ferait pour une résine; bien essoré, on obtient 100 parties de ce tannate, on le mêle intimement dans un mortier de verre ou de porcelaine à son poids d'oxyde mercurique en poudre impalpable (4), on ajoute au mélange devenu pulvérulent 40 parties d'eau, on couvre d'un linge humide et on agite de temps en temps pour faciliter la décomposition. Plusieurs jours après, lorsque le mélange, de jaune ocreux qu'il était, est devenu vert obscur, on le sèche à l'air ou à l'étuve; mais, avant que la dessiccation soit complète, on passe le tout à travers un tamis métallique de manière à former une poudre granulée, sans poussière, qu'on achève de sécher et qu'on épuise par déplacement avec de l'alcool à 90 centièmes, bouillant (5). L'alcoolé obtenu, décoloré par le charbon animal et distillé, laisse pour résidu la *digitaléine*, à l'état sirupeux, laquelle, séchée et pulvérisée, donne une poudre blanche sans odeur, d'une amertume âcre prononcée et soluble *en toute proportion* dans l'eau.

La digitaléine est neutre, non azotée : avec les acides elle tend, ainsi que la digitaline amorphe, aux mêmes réactions que la digitaline cristallisée: mais les teintes, lentes à se développer, ne sont point vives et tranchées comme avec le principe pur : il en est de même des autres produits du commerce, en usage sous le nom de *digitaline*.

L'analyse élémentaire de la digitaléine a donné :

---

(1) En présence des principes immédiats actifs se trouvent dans les végétaux d'autres principes secondaires amorphes, participant à l'action des vrais principes *toujours cristallisés*. La digitaléine et la digitaline amorphe sont dans ce cas. A l'appui de cette vérité, on pourrait citer autant d'exemples qu'il y a de principes immédiats connus.

(2) Ce sel a pour effet de débarrasser la liqueur des bases insolubles qui, en se combinant au tannin, empêcheraient l'agglutination du tannate digitaléique.

(3) Pour enlever au tannin l'éther, une matière grasse et la chlorophylle qu'il contient. Ce soluté se prépare de la manière suivante : on fait bouillir la quantité de tannin indiquée dans 300 parties d'eau; on clarifie avec une légère solution d'albumine ou de gélatine; réduit d'un tiers et refroidi, on filtre ; ce soluté est parfaitement limpide.

(4) L'oxyde mercurique doit être lavé à l'eau bouillante afin d'en séparer l'acide azotique qu'il pourrait retenir. Cet oxyde est bien préférable à la litharge, qui, par son alcalinité, réagit sur la digitaléine et la produit toujours colorée.

(5) L'alcool froid n'épuise pas ce mélange, la moitié du produit reste dans le résidu. Il est bon, pour maintenir la température, d'envelopper le cylindre à déplacement d'une étoffe de laine.

Carbone.....	54.72
Hydrogène	9.22
Oxygène.....	36.06
	100.00

DIGITINE.

(Substance inerte de la digitale.)

La digitine cristallise avec la digitaline; c'est au milieu d'elle que se trouve le principe actif pur de la digitale.

Magnifique comme blancheur, en fines et brillantes aiguilles nacrées, cette substance est *totalement* dépourvue de saveur : elle est donc sans valeur médicale.

On peut se demander, vu son innocuité, quel rôle elle joue dans la plante : contribue-t-elle, de ses éléments, à la formation de la digitaline?

Son étude chimique pourra être intéressante sous ce rapport.

Sa purification est très-facile : séparée de la digitaline cristallisée, on l'expose à l'air pour dissiper le chloroforme qui l'imprègne, et, pour ne faire qu'un seul traitement, on y joint celle mêlée au précipité plombique mis de côté plus haut. On dissout le tout dans 100 parties d'alcool à 80 centièmes, on ajoute 5 parties de noir animal lavé, on fait bouillir quelques minutes, on filtre : la liqueur se prend en masse par le refroidissement; repris de nouveau, les cristaux s'obtiennent parfaitement blancs; la liqueur cette fois est entièrement incolore : on la sépare et on sèche les cristaux sur des doubles de papier de soie.

1000 parties de digitale donnent 4 parties de cette substance.

La digitine est neutre, ne contient pas d'azote; elle n'a pas été encore analysée.

L'alcool la dissout, surtout à chaud, mais moins bien que la digitaline.

Elle cristallise avant le refroidissement.

L'éther à 65 degrés privé d'alcool ne la dissout pas.

Le chloroforme pur est sans action sur elle; à chaud, il n'en dissout que des traces.

L'eau la dissout à peine.

L'acide sulfurique la dissout en prenant une teinte rose-groseille qui passe au jaune par l'addition de l'eau.

L'acide azotique la dissout sans coloration.

L'acide chlorhydrique la dissout incomplétement, sans réaction; en ajoutant de l'eau, les cristaux se déposent.

Brûlée sur une lame de platine, elle fond sans se colorer, répand d'abondantes vapeurs d'odeur différente de celle de la digitaline cristallisée, brunit et disparaît sans laisser de traces.

Tels sont les résultats d'un long travail, d'assidues recherches que je présente à l'Académie de médecine.

Je n'ai pas à faire valoir l'avantage que la thérapeutique pourra tirer de ce principe actif pur de la digitale : invariable par sa nature, toujours identique à lui-même par la propriété qu'il possède de cristalliser, le médecin pourra désormais, en toute sécurité, compter sur son action.

Je joins à l'appui de ce mémoire *un flacon de digitaline cristallisée pure : un* de *digitaline amorphe; un* de *digitaléine, et un* de *digitine.*

Ces quatre produits, pour l'extraction desquels je me suis appliqué à éviter toute réaction susceptible de les transformer, représentent, *moins la digitine*, la partie active de la digitale.

A la suite du mémoire de l'auteur, envoyé au concours pour le prix Orfila (nous ne mettons de ce mémoire que la partie chimique et en écartons les expériences physiologiques), nous croyons devoir publier la partie du Rapport de M. Buignet qui concerne également la partie chimique du mémoire ci-dessus de M. Nativelle.

Voici ce que disait le rapporteur :

« J'arrive maintenant au mémoire N° 3 (Nativelle), portant pour devise : *Toute substance active recèle un principe immédiat cristallisable doué de ses propriétés essentielles.* Ce mémoire est

accompagné de quatre produits extraits de la digitale, et parmi ces produits se trouve un magnifique échantillon de *digitaline cristallisée pure.*

Tous les chimistes savent, dit l'auteur du mémoire n° 3, que la digitaline est insoluble dans l'eau, et qu'elle n'affecte, dans la digitale, aucune combinaison saline capable de modifier cette propriété. Cependant, c'est dans le produit de la macération aqueuse qu'on l'a jusqu'ici recherchée, et l'on a rejeté comme inutile et complétement épuisé le résidu provenant de ce traitement. C'est à cette cause qu'il convient, selon lui, de rapporter l'insuccès des expérimentateurs; car l'expérience lui a démontré que, tandis que le macéré aqueux de digitale renferme principalement un produit amorphe, soluble dans l'eau en toute proportion, qu'il appelle *digitaléine,* on retrouve, au contraire, dans le résidu du traitement, la presque totalité du principe actif cristallisable, uni à un autre principe très-amer aussi, qui s'en rapproche par ses propriétés, mais qui ne cristallise pas. Ainsi la macération aqueuse ne contiendrait que peu ou pas de *digitaline cristallisée,* et c'est le résidu, perdu jusqu'ici, qui serait le plus intéressant au point de vue de l'extraction de ce principe.

En partant de cette donnée, confirmée par l'expérience, l'auteur apporte au procédé ordinairement suivi une première modification qui consiste à substituer le traitement alcoolique au traitement aqueux. Après avoir épuisé la digitale au moyen de l'alcool à 50 degrés, il distille la teinture et concentre le résidu de la distillation jusqu'à ce que son poids soit égal à celui de la digitale mise en expérience. Ici se présente une remarque dont la portée est générale, que l'auteur n'a peut-être pas mise suffisamment en relief dans son mémoire, mais qu'il a appliquée de la manière la plus heureuse dans son procédé d'extraction. Lorsque plusieurs principes existent simultanément dans une même plante, ils sont doués le plus souvent, les uns à l'égard des autres, d'une action particulière qui détermine ou favorise leur dissolution réciproque dans un même liquide. Cette faculté se manifeste surtout dans les liqueurs très-concentrées; elle s'affaiblit au contraire et s'annule presque complétement dans les liqueurs étendues. C'est ainsi qu'une liqueur concentrée d'opium peut contenir, indépendamment des principes que l'eau dissout directement, une proportion plus ou moins considérable de résine qui s'y trouve entraînée à la faveur même de ces principes, et qui se sépare de la dissolution dès que celle-ci vient à être étendue d'une certaine quantité d'eau. Le même effet se produit dans le cas de la digitale : dans le liquide concentré qui représente le produit d'évaporation du traitement alcoolique, on trouve en dissolution non-seulement les principes directement solubles dans l'eau, comme la digitaléine, mais d'autres principes, tels que la digitaline et la digitine, qui, insolubles par eux-mêmes, se maintiennent cependant en dissolution à la faveur des précédents et grâce à l'état de concentration où ils se trouvent. Aussi, vient-on à étendre ce liquide concentré de trois fois son poids d'eau, on voit se former un dépôt d'apparence poisseuse dont la quantité augmente graduellement, et qui représente, quand il est complet, la presque totalité de la digitaline accompagnée, il est vrai, de digitine et de matière colorante, mais débarrassée de la digitaléine et des autres principes solubles qui sont, d'après l'auteur, le principal obstacle à sa cristallisation. Cette partie du procédé constitue une seconde modification tout aussi importante que la première.

Pour extraire du dépôt poisseux les deux principes cristallisables qu'il renferme, le mémoire indique de l'essorer d'abord sur des doubles de papiers à filtre, et de le traiter ensuite par deux fois son poids d'alcool à 60 degrés bouillant. La solution filtrée est abandonnée dans un lieu frais où elle ne tarde pas à se couvrir de cristaux qui envahissent sa surface, ainsi que la paroi interne du vase où elle se trouve contenue. La formation de ces cristaux se continue pendant un temps très-long, et ce n'est guère qu'au bout de huit ou dix jours qu'on peut considérer la liqueur comme complétement épuisée. On introduit alors le tout dans une allonge à déplacement dont la douille est munie d'une boule de coton : l'eau-mère coule et les cristaux restent. On les lave avec une petite quantité d'alcool à 35 degrés qui déplace les dernières portions d'eau mère, et ils sont alors presque complétement décolorés. Pour arriver à la digitaline pure, il ne reste plus que deux choses à faire : séparer du mélange cristallin la digitine, qui constitue plus des deux tiers de sa masse, et donner à la digitaline la forme cristallisée et parfaitement définie sous laquelle il convient de la présenter aux usages médicaux. C'est à quoi l'on parvient par l'action successive du chloro-

forme sur le mélange cristallin et de l'alcool à 90 degrés sur le produit d'évaporation de la solution chloroformique.

Il serait difficile d'imaginer un traitement analytique plus net et plus complet que celui du chloroforme agissant sur un simple mélange de digitaline et de digitine. La partie qu'il dissout possède, en effet, une amertume excessive; elle donne au contact de l'acide chlorhydrique une couleur vert-émeraude d'une merveilleuse intensité; son action sur l'économie est tellement vive, qu'un quart de milligramme suffit pour produire les effets ordinaires de la digitale. Au contraire, toute la partie que le chloroforme laisse indissoute est sans saveur, ne donne aucune coloration par l'acide chlorhydrique et ne possède aucune action appréciable sur l'organisme.

Laissant donc de côté ce dernier produit, on traite le résidu de l'évaporation de la liqueur chloroformique par huit fois son poids d'alcool à 90 degrés bouillant. On ajoute un peu de charbon animal bien lavé, on filtre et l'on abandonne au refroidissement dans un petit ballon imparfaitement bouché. Le liquide ne tarde pas à se remplir de cristaux qui apparaissent sous forme d'aiguilles fines, blanches et brillantes, groupées autour du même axe : c'est la digitaline pure.

En voyant cette nouvelle substance si différente, par son apparence, comme par sa forme, de tout ce qu'on a connu jusqu'ici sous le nom de *digitaline*, la commission a pensé qu'il était de son devoir d'en vérifier la nature, d'en constater les propriétés physiologiques et chimiques, enfin de soumettre au contrôle de l'expérience le procédé lui-même qui avait permis de l'obtenir.

Sur ce dernier point, la commission a pu se convaincre que les assertions de l'auteur sont parfaitement exactes. En suivant pas à pas le procédé qu'il décrit dans son mémoire, elle a obtenu un principe immédiat entièrement semblable à l'échantillon présenté, ayant par conséquent même apparence, même forme cristalline, mêmes propriétés à l'égard des dissolvants neutres ou acides, donnant enfin au contact de l'acide chlorhydrique concentré une couleur vert-émeraude tout aussi vive et tout aussi marquée.

Quant à l action physiologique de la digitaline pure obtenue par ce nouveau procédé, elle se trouve établie par trois séries d'expérimentations. Déjà notre collègue M. Gubler, après de nombreux essais faits à la demande de l'auteur, avait formulé cette conclusion : « Que la « digitaline cristallisée possède les propriétés thérapeutiques et toxiques de la digitale elle-« même, avec une intensité d'action incomparablement supérieure, et telle qu'on doit « l'attendre du principe actif pur de la plante. » Etc., etc.

Nouveaux perfectionnements obtenus par M. Nativelle pour l'extraction de la digitaline pure cristallisée (1).

J'apporte au procédé décrit dans mon Mémoire, couronné par l'Académie de médecine, pour la découverte de la digitaline cristallisée, des modifications importantes qui permettent d'obtenir sans difficulté la nouvelle substance, à un prix peu élevé, en plus grande quantité, et d'une pureté absolue.

Je suis parvenu à ce résultat en traitant, après l'épuisement de la digitale par l'alcool, le dépôt poisseux avec le chloroforme, qui s'empare de la digitaline cristallisée sans toucher à la *digitine*, relativement abondante, dont les cristaux se confondent avec ceux de la digitaline, et laisse à peu près intactes, dans le résidu de l'opération, les autres matières où elle se trouvait engagée.

La digitaline brute, qui résulte de ce traitement, ne retient plus qu'une matière huileuse, jaune, poisseuse, qui nuisait à sa cristallisation (2). Cette matière, qui jusqu'ici entraînait la digitaline, rendait longue et difficile sa purification, s'en sépare de la manière la plus heureuse au moyen de l'éther (3). L'éther sulfurique, ne dissolvant pas la digitaline cristallisée,

(1) Mémoire présenté à l'Académie de médecine et à la Société de pharmacie.

(2) Cette matière est formée d'une huile grasse, épaisse, d'odeur particulière de digitaline amorphe, et d'une substance colorante jaune, rougissant par les alcalis.

(3) Le sulfure de carbone possède aussi cette propriété, mais il offre dans son application bien des incon-

devient par son affinité pour les corps gras, en cette circonstance, un agent précieux d'élimination. Rien n'est plus prompt, plus net que cette séparation complète de la matière huileuse de la liqueur mère, qui à peine devenue libre et décolorée laisse déposer en petits cristaux aiguillés et brillants la digitaline déjà pure.

L'intervention de l'éther mettant en liberté la digitaline, simplifie l'opération. La matière grasse étant séparée, la digitaline cristallise avec une extrême facilité et les cristaux n'ont plus cette opacité qu'on ne faisait disparaître qu'après de nombreuses décolorations et une perte considérable.

Une autre modification était encore indispensable. Le bicarbonate sodique, destiné à saturer l'acide acétique du sel plombique, n'est plus ajouté au mélange ; il décomposait ce dernier sel, qui passait, suivant la durée du contact, à l'état de carbonate ou de sel basique ; dans ce dernier cas, une partie de la digitaline se fixait au nouveau sel et était perdue pour l'opération. De là tant de variations dans le rendement. Le carbonate magnésique, que j'avais substitué au bicarbonte sodique, agissait, malgré son insolubilité, de la même manière.

Enfin, pour éviter de longues manipulations et abréger le travail, toutes les opérations se font par déplacement et n'exigent que quelques soins. Par ce mode essentiellement pratique, en quelque sorte analytique, on ne perd pas de produit. 100 kilogrammes de digitale peuvent se traiter avec la même facilité qu'un essai de 100 grammes.

Telles sont les modifications qui permettent, aujourd'hui, d'obtenir sans difficulté la digitaline cristallisée.

Considérations sur la digitale. — Avant de décrire le procédé à l'aide duquel je prépare la digitaline, je dois entrer dans quelques détails sur la valeur de la digitale à ses différentes phases de végétation.

La digitale de première année, surtout celle qui est récoltée trop jeune, n'est pas riche en digitaline cristallisée : charnue et pleine de suc, elle abonde en *digitaléine* et en *extractif* ; la *digitine*, substance cristallisée, mais inerte, qu'il ne faut pas confondre avec le principe actif, s'y trouve comme dans la plante plus avancée.

La digitale de seconde année, au contraire, mieux élaborée, cueillie au moment où les premières fleurs appararaissent, en ne prenant que les feuilles débarrassées de leurs pétioles, est celle dont on doit faire usage, non-seulement pour l'extraction de la substance active, mais aussi pour son emploi en nature.

Les observations du docteur Withering, à l'égard de cette plante, dont il fut, il y a un siècle, un zélé initiateur, concordent tout à fait avec mes analyses. Voici ce qu'il dit : « Les feuilles de la digitale ne doivent *être recueillies que sur les plantes de seconde année*, lorsque les premières fleurs font leur apparition sur la tige ; les feuilles seront débarrassées du pétiole et de la plus grande partie de la nervure médiane, de manière à ne conserver que le parenchyme (1) »

Ces remarques du savant médecin anglais sont très-justes. En effet, les racines, tiges, pétioles et nervures ne contiennent qu'une proportion très-faible du principe actif cristallisable. De 100 *grammes* de pétioles, je n'ai obtenu que 2 *milligrammes* de digitaline pure, tandis que de la même plante, en ne prenant que la partie verte des feuilles d'où provenaient ces mêmes pétioles, et en opérant sur *une quantité équivalente*, j'en ai obtenu 10 *centigrammes*, c'est-à-dire *cinquante fois autant*. Le rendement de la digitale, en suivant les indications qui précèdent, est de 1 *millième* au moins de digitaline cristallisée.

On trouve dans le commerce et en abondance une digitale toute mondée, d'excellente qualité lorsqu'elle est resté verte et emmagasinée bien sèche : je veux parler de la digitale des Vosges. Cette plante, récoltée en pleine maturité, est celle qui m'a donné les meilleurs résultats. De 100 *grammes*, j'ai obtenu 12 *centigrammes* de digitaline.

Il faut, comme on le voit, à défaut de cette dernière digitale, retrancher de la plante en-

---

vénients : j'ai dû y renoncer. C'est grâce à lui, néanmoins, que j'ai pu obtenir la plus belle digitaline cristallisée, formée de volumineux groupes soyeux et légers, préparée pour l'Exposition de Vienne et que j'ai présentée à l'Académie de médecine.

(1) Bouchardat, *Matière médicale.*

tière, avant de la mettre en traitement, toutes les parties inutiles, s'élevant à environ la moitié de son poids.

Extraction de la digitaline cristallisée.

Feuilles de digitale des Vosges, en poudre assez fine.....	1000	grammes.
Acétate plombique neutre.....	250	—
Eau distillée, ou de pluie.....	1000	— (1).

Le sel plombique est dissous dans l'eau froide, on ajoute la poudre, on mêle intimement, on passe à travers un tamis et on laisse en contact vingt-quatre heures, ayant le soin de mélanger de temps en temps.

On met ce mélange dans un vase à déplacement, on le tasse suffisamment et on l'épuise jusqu'à cessation d'amertume avec de l'alcool à 50° centésimaux. On obtient environ 6 parties de liqueur. On verse dans cette liqueur une solution contenant 40 grammes de bicarbonate sodique, dissous à saturation dans l'eau froide. L'effervescence terminée, on distille ; la liquer restante est évaporée au bain-marie jusqu'à réduction de 2,000 grammes ; on la laisse refroidir, puis on l'étend de son poids d'eau. Deux ou trois jours après, on décante à l'aide d'un siphon la liqueur claire, on met égoutter le précipité sur une chausse en toile et on le presse (2).

Ainsi débarrassé de la liqueur extractive, ce précipité pèse 100 grammes environ. On le divise dans 1,000 grammes d'alcool à 80° centésimaux, en passant le tout à travers un tamis métallique ou de toile fine ; on chauffe le liquide trouble qui en résulte jusqu'à l'ébullition, et l'on y ajoute une solution faite avec 10 grammes d'acétate plombique neutre ; on continue de chauffer quelques instants, on laisse refroidir et l'on filtre (3). On verse sur le dépôt du filtre de l'alcool pour entraîner la liqueur qu'il retient, et on le presse. Cette liqueur est additionnée de 50 grammes de charbon végétal en poudre fine, lavé à l'acide et bien neutre ; on la distille. Le charbon restant est chauffé quelque temps au bain-marie pour chasser ce qu'il retient d'alcool ; on le refroidit, puis on le remet égoutter sur le tamis qui a servi à la division du précipité, et on le sépare de la liqueur colorée. On sèche ce charbon à l'étuve, et on l'épuise, par déplacement, avec du chloroforme pur, jusqu'à ce qu'il passe incolore (4). On distille cette liqueur à siccité. Le résidu est la digitaline brute, mêlée avec de la matière poisseuse et de l'huile. On la dissout à chaud dans 100 grammes d'alcool à 90° centésimaux, on ajoute 1 gramme d'acétate plombique neutre, dissous dans un peu d'eau et 10 grammes de charbon animal, lavé, en grains fins, sans poudre ; après une ébullition de dix minutes on fait refroidir. On laisse déposer la liqueur, puis on la filtre dans un cylindre en verre garni d'un tampon serré de coton ; elle passe vite et limpide ; on ajoute, sur la fin, le dépôt de noir (5), et on l'épuise de toute amertume par de l'alcool. On distille ; la digitaline, alors en masse grumeleuse cristallisée, n'est plus imprégnée que par l'huile colorée ; on la sépare d'un peu de liqueur aqueuse qui s'y trouve et on la dissout à chaud dans 10 grammes d'alcool à 90° centésimaux, on ajoute 5 grammes d'éther sulfurique rectifié et 15 grammes d'eau

(1) Il sera facile d'augmenter ces proportions. D'ailleurs, la digitaline cristallisée est si active et si légère que *1 gramme* résultant de ce traitement sera, pour le pharmacien désireux de la préparer lui-même, un approvisionnement suffisant. Pour une analyse, on prendra 100 grammes de digitale ; à la rigueur, 20 grammes suffiraient.

(2) Comme ce précipité est très-hydraté, on lui enlève par absorption, afin de pouvoir le presser, une portion de son humidité, en enveloppant la chausse d'un linge double, qu'on exprime à mesure qu'il se mouille.

(3) Cette filtration, par exception, se fait au papier.

(4) Le résidu contient la *digitine*. Pour la séparer, on retire le chloroforme par distillation et on l'épuise par l'alcool à 80 degrés, bouillant ; on filtre par déplacement, on distille pour retirer la moitié de l'alcool et on laisse cristalliser. La liqueur-mère retient un peu de digitaline ; pour l'obtenir, on l'évapore à sec et on reprend par le chloroforme. On purifie la digitine en la dissolvant dans l'alcool bouillant, décolorant par le noir en grains, filtrant et laissant cristalliser. La digitine se présente en belles aiguilles nacrées, très-blanches. Elle est totalement dépourvue de saveur.

(5) Si ce noir contenait de la poudre, la filtration se ferait lentement et la liqueur pourrait finir par cristalliser. Pour un traitement plus grand, ce noir serait moins fin et toujours sans poudre.

distillée, on bouche et l'on agite ; deux couches se produisent : l'une supérieure, colorée, formée d'éther, qui s'est emparé de l'huile grasse ; l'autre, inférieure et décolorée, contient la digitaline qui, devenue libre, cristallise aussitôt.

Deux jours après, on verse le tout dans un petit cylindre muni d'un tampon peu serré de coton ; la liqueur-mère s'écoule, puis la couche colorée ; on entraîne par un peu d'éther ce qui reste de cette dernière, adhérente aux cristaux (1).

Obtenue ainsi, cette digitaline de première cristallisation est peu colorée ; assez pure déjà pour en prendre le poids dans une analyse. Seulement, on déduit de la pesée un dixième, pour la *digitine* qui s'y trouve encore.

Pour l'avoir parfaitement blanche, deux purifications sont nécessaires ; mais auparavant un traitement au chloroforme est indispensable pour la séparer du reste de digitine qui nuirait à sa pureté.

La digitaline bien sèche, réduite en poudre fine (2), est dissoute dans 20 parties de chloroforme ; la solution éclaircie est filtrée dans un cylindre à travers un tampon serré de coton ; la liqueur passe limpide ; on la distille à siccité et l'on verse dans le ballon un peu d'alcool destiné, en se vaporisant, à déplacer les dernières traces de chloroforme. On dissout cette digitaline dans 30 grammes d'alcool à 90° degrés centésimaux, on ajoute 5 grammes de charbon animal lavé, en grains, on fait bouillir dix minutes la liqueur filtrée et le noir épuisé, comme on l'a indiqué, enfin on distille ; la digitaline, cristallisée et sèche, tapisse les parois du ballon, mais elle est encore colorée. Pour l'avoir blanche, on la dissout à chaud dans 8 grammes d'alcool à 90° centésimaux, on ajoute à la solution 4 grammes d'éther et 8 grammes d'eau, on bouche et l'on agite ; la cristallisation commence bientôt. L'éther ne se sépare pas. On expose au frais de la nuit ; le lendemain, la presque totalité (3) de la digitaline s'est déposée en petits groupes blancs aiguillés ; ce qu'elle retenait de matières colorantes reste dans la liqueur-mère. On verse le tout dans un cylindre et on lave les cristaux avec de l'éther, comme il a été dit plus haut.

La digitaline ainsi obtenue est blanche et pure. Cependant il convient de la reprendre une dernière fois pour l'avoir plus belle encore et parfaitement cristallisée.

Pour cela, on la dissout dans 25 parties d'alcool à 93° centésimaux, on ajoute 5 parties de noir et l'on opère comme précédemment. La liqueur qu'on obtient est incolore, on la distille jusqu'à ce qu'il en reste 10 parties, qu'on amène à l'ébullition, pour dissoudre un peu de digitaline qui s'est déposée, et on la verse dans un verre légèrement chauffé, tenu sous une cloche et couvert d'un disque. Les cristaux se forment alors lentement, par groupes ou faisceaux d'aiguilles fines et brillantes, d'une grande blancheur.

Lorsqu'ils ne paraissent plus augmenter, on ôte le disque, et l'alcool étant presque évaporé, on les sèche à l'air, sur des doubles de papier de soie.

J'ai voulu, par ce dernier travail sur la digitale, faire mieux connaître la substance active qu'elle contient, en rendant facile le moyen de l'obtenir.

On a reproché au procédé que j'ai décrit dans mon premier Mémoire qu'il offrait de grandes difficultés ; on a été jusqu'à dire qu'il ne donnait aucun produit. C'est une erreur. On a mal opéré. La digitaline que j'ai adressée au concours, et plus tard celle obtenue par le savant rapporteur de la Commission, en font foi.

Sans doute ce procédé laissait à désirer, mais l'important était fait ; la digitaline, tant cherchée, était découverte et on pouvait l'obtenir.

Il n'était pas aussi facile qu'on semble le croire d'arriver de suite à un procédé infaillible

(1) Cette liqueur-mère retient de la digitaline et l'huile fixe ; on sépare l'une de l'autre en retirant par distillation l'éther et l'alcool, agitant le résidu avec du sulfure de carbone, qui dissout l'huile seulement. On reprend la digitaline en la dissolvant à saturation dans l'alcool chaud, ajoutant à la liqueur la moitié de son volume d'éther et un peu d'eau pour déterminer la cristallisation. L'évaporation du sulfure de carbone donne la matière huileuse.

(2) La pulvérisation de la digitaline est dangereuse ; on évite d'en respirer en mettant du coton dans les narines.

(3) Les quatre cinquièmes ; ce que retient la liqueur-mère se purifie presque sans perte ; la quantité de matière colorante de cette seconde cristallisation est peu importante.

dans toutes les mains. Ce n'est qu'après bien des difficultés et deux années de recherches assidues que je suis parvenu à améliorer ce procédé.

SUR UN NOUVEAU MODE DE PRÉPARATION (1)

ET

QUELQUES PROPRIÉTÉS REMARQUABLES DE L'ACIDE SALICYLIQUE.

Par H. Kolbe.

Traduit de l'allemand, pour le *Moniteur scientifique*, par M. Auguste Guerout.

En 1860, dans le courant d'un travail sur l'acide salicylique (2), exécuté en collaboration avec M. Lautemann, nous découvrîmes un dérivé de cet acide auquel nous donnâmes le nom d'acide salylique et que nous considérâmes comme isomère de l'acide benzoïque. Plus tard, MM. Reichenbach et Beilstein (3) mirent en doute cette isomérie et cherchèrent à démontrer l'identité des deux acides. Nous ne crûmes pas devoir laisser passer sans les examiner les faits avancés par ces chimistes et nous fûmes conduit à mettre en doute l'exactitude de notre propre conclusion (4).

Quelque temps après, Kékulé publia sa théorie sur la constitution de la benzine et de ses dérivés; d'après cette théorie, il ne peut y avoir d'acide isomère de l'acide benzoïque, au point même que la théorie de Kékulé, adoptée aujourd'hui par un grand nombre de chimistes, se trouverait renversée le jour où l'on aurait démontré l'existence de deux acides benzoïques.

Il est donc actuellement d'un grand intérêt de savoir si l'acide salylique est oui ou non isomère avec l'acide benzoïque; aussi avons-nous entrepris, dès le commencement de cette année, de reprendre nos recherches sur cet acide. Quel que fût le résultat obtenu, il ne pouvait être insignifiant. Arrivions-nous, en effet, à démontrer la non-identité de l'acide benzoïque et de l'acide salylique, nous renversions les idées actuellement admises sur la constitution des composés aromatiques. Si, au contraire, nous parvenions à établir que ces deux acides sont identiques, nous confirmions la théorie de Kékulé, sans toutefois renverser aucun des arguments invoqués contre elle par ses adversaires.

Nous aurions peut-être été moins enclin à entreprendre ce travail si nous n'avions été nous-même convaincu de l'existence ou de la possibilité de l'existence de deux acides benzoïques isomères, mais dans le sens dans lequel nous considérions comme possible l'existence de deux acides phéniques isomères (5). Tout bien pesé, les faits sur lesquels s'appuyaient Reichenbach et Beilstein pour établir l'identité de l'acide salylique et de l'acide benzoïque ne nous paraissaient pas aussi concluants que nous l'avions d'abord pensé.

Depuis près d'un an que nous avons repris cette étude, nous ne sommes pas encore en état de formuler une conclusion. Cela tient à la grande difficulté que nous avons eue d'abord à nous procurer sans trop grands frais une quantité notable d'acide salicylique.

L'essence artificielle de Gaultheria, qui contient des quantités très-variables d'éther méthylique d'acide salicylique, est d'un prix trop élevé pour pouvoir nous fournir une grande quantité de cet acide; aussi avons-nous cherché à simplifier ou à perfectionner, dans le but d'en obtenir des résultats plus pratiques, une méthode indiquée précédemment par nous, de con-

(1) Voir le brevet publié dans le numéro d'août 1874.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXV, p. 156.

(3) *Idem*, t. CXXXII, p. 309.

(4) Kolbe. *Dar Chemische Laboratorium der Universitœt Marburg*, 1865, S. 174.

(5) *Das Chemische Laboratorium der Universitœt Leipzig und die seit* 1866 *darin ausgefuhrten Chemischen Untersuchungen*, S. 152.

cert avec M. Lautemann, et qui consiste à opérer la synthèse de l'acide salicylique au moyen du phénol et de l'acide carbonique en présence du sodium métallique.

Nous sommes parvenu en effet à préparer de cette manière des quantités notables d'acide salicylique, et, comparativement avec nos premiers résultats, à en obtenir une quantité telle qu'au prix où est actuellement le sodium, l'acide salicylique ne nous revient pas plus cher qu'en le retirant de l'essence de Gaultheria.

Dans le courant des nombreuses expériences auxquelles nous conduisit l'étude de ce procédé, nous eûmes l'occasion d'observer que, dans les mêmes circonstances et dans des conditions en apparence identiques, nous obtenions des rendements très-différents en acide salicylique. Nous nous proposâmes de déterminer la cause de cette anomalie.

Après plusieurs mois de recherches, nous sommes parvenu non-seulement à trouver la clef de l'énigme, mais encore à découvrir le principe d'une nouvelle méthode aussi simple qu'avantageuse pour la préparation de l'acide salicylique.

Quand on dissout du sodium dans de l'acide phénique chaud, dans lequel passe un courant d'acide carbonique sec, outre le salicylate de soude, il se forme plus ou moins de carbonate et de phénate de soude, et nous avons observé que plus le produit est riche en salicylate, moins il contient des deux derniers sels. Nous avons reconnu en outre qu'un produit relativement riche en phénate de soude et pauvre en salicylate donne, lorsqu'on le traite de nouveau par l'acide carbonique à une température élevée, une forte proportion d'acide salicylique.

Ces observations nous engagèrent à reprendre les tentatives que nous avions faites précédemment avec M. Lautemann pour obtenir de l'acide salicylique au moyen du phénate de soude et de l'acide carbonique, et à rechercher dans quelles conditions cette réaction donne les meilleurs résultats. Après bien des essais, nous avons pu arriver à déterminer ces conditions, et, d'autre part, à perfectionner et simplifier tellement la méthode que l'on obtient aisément et sans grands frais au moyen du phénate de soude et de l'acide carbonique la quantité d'acide salicylique indiquée par la théorie.

Dans ce but, nous avons fait construire une petite cornue de fer dans laquelle nous pouvons préparer facilement, en douze heures et sans que l'opération exige une grande surveillance, de 4 à 5 kilogrammes d'acide salicylique.

Jusqu'à ces derniers temps, nous avions pensé qu'à la température du bain-marie, le phénate de soude n'est pas converti en salicylate par l'acide carbonique.

Nous fondions notre opinion sur une expérience précédente, d'après laquelle, dans cette réaction, la plus grande partie du phénol serait restée dans la cornue à l'état de phénate de soude, tandis qu'il en passerait à la distillation une faible portion. Ce résultat nous paraissait étrange, parce que nous ne voyions pas pourquoi, dans l'action de l'acide carbonique sec sur le phénate de soude parfaitement anhydre, le phénol formé perdrait 1 atome d'hydrogène, celui qui, dans le phénate de soude, est remplacé par du sodium. C'est pourquoi nous avons prié un de nos élèves, M. Bernhardt Mohr, de Bonn, d'étudier plus à fond cette réaction. Il est arrivé aux conclusions suivantes :

Ayant préparé 150 grammes de phénate de soude en dissolvant du phénol dans une quantité équivalente de lessive de soude et évaporant ensuite complétement à sec, il plaça ce sel, au bain-marie, dans une petite cornue munie d'un récipient, et le traita pendant vingt-quatre heures par un courant d'acide carbonique sec, en chauffant de manière à maintenir constamment en ébullition l'eau du bain-marie (1). 10 grammes de phénol environ passèrent dans le récipient. Le produit resté dans la cornue, d'une couleur brunâtre, était facilement soluble dans l'eau ; la solution ainsi obtenue, sursaturée d'acide chlorhydrique, laissa surnager une grande quantité de phénol avec dégagement d'acide carbonique. Après avoir éliminé le phénol en additionnant le liquide de beaucoup d'eau, faisant bouillir pendant longtemps et filtrant ensuite à chaud, il obtint, par refroidissement, une notable quantité d'acide salicylique peu coloré.

La réaction qui donne naissance à l'acide salicylique commence donc au-dessous de 100 de-

(1) Dans l'intérieur de la cornue, à l'endroit où l'acide carbonique entrait dans le phénate de soude, le thermomètre marquait 85 degrés.

grés; elle est plus vive et plus complète vers 170-180 degrés, température à laquelle l'acide carbonique est absorbé avec tant d'avidité par le phénate de soude que, lorsque le courant de gaz n'est pas trop rapide, il n'en sort pas une bulle du col de la cornue.

Le mode de préparation de l'acide salicylique auquel nous nous sommes arrêté et au moyen duquel nous avons déjà préparé environ 25 kilogrammes de cet acide est le suivant :

Dans une solution concentrée de soude caustique du commerce, de titre connu, on fait dissoudre de l'acide phénique cristallisé, fondu en quantité suffisante pour saturer exactement la soude, et on évapore le liquide dans une capsule de fer, de forme plate; il en résulte une masse pâteuse que l'on chauffe à feu doux, en la divisant continuellement au moyen d'une tige; et enfin on pousse l'évaporation jusqu'à sec en réduisant la matière en poudre fine au moyen d'un pilon un peu lourd. Cette poudre sèche est le phénate de soude ; il est toujours coloré en jaune rougeâtre par suite d'une altération partielle que lui fait subir pendant l'évaporation l'oxygène de l'air. Il est très-hygrométrique et on doit, lorsqu'il est encore chaud, l'introduire dans des vases fermant hermétiquement, attendu que, lorsqu'on l'emploie humide, le rendement en acide salicylique se trouve amoindri. Si l'on emploie un excès de soude ou d'acide phénique, non-seulement le phénate obtenu a un aspect différent, mais encore il donne moins d'acide salicylique.

Lorsqu'il s'agit de préparer de grandes quantités d'acide salicylique, on chauffe lentement le phénate de soude ainsi préparé dans une cornue métallique placée soit dans un bain d'huile, soit dans un bain de métal, soit dans un bain d'air. On commence à faire passer un courant lent d'acide carbonique sec au moment où la température du contenu de la cornue a atteint environ 100 degrés.

On laisse monter la température peu à peu en plusieurs heures jusqu'à ce qu'elle atteigne 180 degrés. Ce n'est qu'après un certain temps qu'il commence à distiller de l'acide phénique; cet acide finit par passer plus abondamment. A la fin, on chauffe jusqu'à 220-250 degrés. L'opération est terminée quand, à cette température, le courant de gaz carbonique n'entraîne plus de vapeurs de phénol.

La réaction sur laquelle repose ce mode de préparation est très-intéressante; elle diffère totalement de ce que nous présumions. Nous avions pensé d'abord qu'une molécule d'acide carbonique s'ajouterait à une molécule de phénate de soude pour former par simple addition une molécule de salicylate de soude, ainsi que le représente l'équation suivante ;

$$\underbrace{C^6H^5ONa}_{\text{Phénate de soude.}} + COO = \underbrace{C^6H^5OCOONa}_{\text{Salicylate de soude.}}$$

Mais la réaction a lieu autrement, ce qui était déjà indiqué par ce fait qu'en chauffant insuffisamment le phénate de soude on obtenait une proportion abondante d'un phénol cristallisant rapidement et dont le poids correspond juste à la moitié du phénol du phénate de soude employé.

Lorsque la cornue a été chauffée à 250 degrés et qu'il ne passe plus d'acide phénique à la distillation, le résidu est, lorsqu'on a bien opéré, d'une couleur blanc grisâtre; il est formé de salicylate de soude sodé, ou, en d'autres termes, de salicylate basique de soude.

La réaction est la suivante :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^6H^5ONa\\C^6H^5ONa\end{matrix}\right\}}_{\substack{\text{2 molécules}\\\text{de phénate}\\\text{de soude.}}} + CO^2 = \underbrace{C^6\left\{\begin{matrix}H^4\\COONa\end{matrix}\right\}ONa}_{\substack{\text{Salicylate de soude}\\\text{sodé.}}} + \underbrace{C^6H^5OH}_{\text{Phénol.}}$$

Sous l'action de l'acide carbonique, il se produit donc dans les 2 molécules de phénate de soude un déplacement du sodium et de l'hydrogène tel qu'il en résulte d'une part du phénol, de l'autre du phénol di-sodé qui se combine à l'acide carbonique pour former du salicylate de soude sodé :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^6H^5ONa\\C^6H^5ONa\end{matrix}\right\}}_{\substack{\text{2 molécules}\\\text{de phénate}\\\text{de soude.}}} = \underbrace{C^6H^5OH}_{\text{Phénol.}} + \underbrace{C^6\left\{\begin{matrix}H^4\\Na\end{matrix}\right\}ONa}_{\text{Phénol di-sodé.}}$$

$$\underbrace{C^6\left\{\begin{matrix}H^4\\Na\end{matrix}\right\}ONa}_{\text{Phénol di-sodé.}} + COO = \underbrace{C^6\left\{\begin{matrix}H^4\\COONa\end{matrix}\right\}ONa}_{\text{Salicylate de soude sodé.}}$$

Le passage de l'acide carbonique dans le phénate de soude détermine toujours une élévation de température.

Le salicylate basique obtenu dans la réaction est beaucoup plus stable que le salicylate neutre, il supporte sans se décomposer une température de 300 degrés. Il se dissout facilement dans l'eau en la colorant en brun foncé. Si on ajoute à cette solution de l'acide chlorhydrique, il se dépose de l'acide salicylique et tout le liquide se prend en masse. Quand l'opération a été bien conduite, la masse ne contient que des traces d'acide phénique. On la jette sur une chausse d'Hippocrate pour laisser écouler le liquide dont on chasse les dernières traces à l'aide d'une forte pression. En purifiant l'acide salicylique soit par cristallisation, soit par toute autre méthode, on l'obtient à l'état presque pur; il est pourtant toujours un peu coloré en jaune.

Quand on veut l'obtenir parfaitement blanc et pur, le meilleur moyen consiste à le convertir en éther éthylique ou méthylique, à purifier cet éther pour le décomposer ensuite par l'ébullition avec une lessive de soude; on précipite alors par l'acide chlorhydrique le sel de soude obtenu. Il est à peine nécessaire de faire recristalliser l'acide salicylique neigeux résultant de cette précipitation, il suffit de bien le laver à l'eau.

Quoique l'identité de cet acide fût bien établie par ses diverses propriétés (forme cristalline, point de fusion, réaction avec le chlorure de fer, etc.), nous avons voulu néanmoins en faire l'analyse élémentaire.

0^{gr}.225 d'acide ont donné :

		Calculé.
0^{gr}.102 H^2O correspondant à 4.4 pour 100 H.....		4.3
et 0^{gr}.570 CO^2 — à 60.8 — C.....		60.9

Il était à supposer que les phénates de potasse, de chaux, de baryte, donneraient le même résultat que le phénate de soude; nous l'avons vérifié, en effet, dans le cas des composés de chaux et de baryte, mais, en raison de la moindre stabilité de ces phénates, on obtient moins d'acide salicylique qu'en employant le phénate de soude.

Il nous semblait dès lors indubitable que le phénate de potasse devait aussi, sous l'influence de l'acide carbonique, se convertir en acide salicylique, mais nous fûmes surpris de voir qu'il en est autrement. Ayant opéré avec le phénate de potasse exactement comme nous le faisions avec le phénate de soude, nous obtînmes bien un précipité cristallisé en ajoutant de l'acide chlorhydrique à la solution du résidu de la cornue, mais nous ne tardâmes pas à reconnaître, rien que par l'examen microscopique, que le précipité obtenu n'était pas de l'acide salicylique et n'en contenait que des traces. Nous avions affaire à un isomère de cet acide, à l'acide paroxybenzoïque, que découvrirent il y a onze ans, dans notre laboratoire de Marburg, chacun de leur côté et à l'aide de procédés différents, MM. C. Saytzeff et G. Fischer. Quoique nous n'ayons pas eu, depuis cette époque, l'occasion de revoir la forme cristalline de l'acide paroxybenzoïque, elle était encore assez présente à notre esprit pour que nous ayons pu de suite reconnaître le produit en question. L'analyse nous montra que nous ne nous étions pas trompé.

Les petites tables rhombiques qui constituent l'acide benzoïque obtenu par cristallisation dans l'eau contiennent, d'après MM. Saytzeff et Fischer, 1 molécule d'eau de cristallisation, qu'ils perdent facilement à 100 degrés et aussi, selon nos observations, dans l'exsiccateur à acide sulfurique.

L'analyse de l'acide paroxybenzoïque obtenu à l'aide du phénate de potasse a donné les résultats suivants :

2^{gr}.4705 d'acide séché à l'air ont perdu, à 100 degrés, 0^{gr}.2895 = 11.7 pour 100 H^2O (calculé : 11.5 pour 100),

1^{gr}.376 d'acide séché à l'air ont perdu, après vingt-quatre heures de séjour dans l'exsiccateur à acide sulfurique, 0^{gr}.160 = 11.6 pour 100 H^2O (calculé : 11.5 pour 100),

0^{gr}.2875 d'acide anhydre ont donné, à l'analyse élémentaire, 0^{gr}.117 d'eau et 0^{gr}.6425 de CO^2 = 4.5 pour 100 H (calculé : 4.3) et 60.9 pour 100 C (calculé : 60.9).

Cette remarquable formation d'acide paroxybenzoïque nous laissa supposer que le phénol, dans les circonstances où, sous l'influence du sodium et de l'acide carbonique, il donne de l'acide salicylique, devrait, avec le potassium et l'acide carbonique, donner de l'acide paroxybenzoïque. L'expérience a confirmé cette supposition, comme nous l'avons d'ailleurs déjà fait connaître (1).

Dans les divers essais que nous fîmes pour produire l'acide paroxybenzoïque par l'action de l'acide carbonique sur le phénol et le potassium, ou sur le phénate de potasse, nous observâmes qu'il se forme souvent, en même temps que l'acide paroxybenzoïque, plus ou moins d'acide salicylique. Une fois même, nous n'obtînmes que de l'acide salicylique. Deux de nos élèves, MM. O. Hartmann, de Wurtemberg, et Ihle, de Freiberg, en Saxe, ont entrepris l'étude approfondie de cette réaction.

M. Hartmann a opéré avec du phénate de potasse obtenu en saturant une lessive de potasse par une quantité équivalente d'acide phénique et évaporant à sec. Après bien des essais, dans lesquels les rendements furent très-variables, il reconnut que la température avait, comme la nature du métal, une influence sur le résultat de la réaction.

En chauffant pendant longtemps dans une cornue, au bain-marie, 90 grammes de phénate de potasse, et faisant passer ensuite pendant quatre heures dans la masse fondue un courant d'acide carbonique, M. Hartmann n'obtint que quelques gouttes de phénol. La masse refroidie dans l'acide carbonique fut dissoute dans l'eau. Quand on l'additionna d'acide chlorhydrique, il se sépara une grande quantité de phénol. On chassa ce corps par une longue ébullition et on reconnut alors dans le liquide la présence de l'acide salicylique, mais il n'y en avait qu'une faible quantité.

Dans une autre expérience, M. Hartmann chauffa la même quantité de phénate de potasse (90 grammes) au bain d'huile, à une température de 135 degrés ; puis il fit passer un courant d'acide carbonique en réglant la température de manière qu'elle ne s'élevât pas dans l'intérieur de la cornue au-dessus de 145 degrés.

Après cinq heures d'action, il laissa refroidir le résidu de la cornue et le traita comme précédemment. Cette fois encore, lorsqu'on ajouta de l'acide chlorhydrique au liquide, il se sépara beaucoup de phénol dont il n'avait passé que très-peu à la distillation. Après élimination du phénol par ébullition, il obtint une grande quantité d'acide salicylique cristallisé. Cet acide ne contenait pas d'acide paroxybenzoïque.

Dans une dernière expérience, enfin, M. Hartmann chauffa du phénate de potasse au bain d'huile et ne commença à faire agir l'acide carbonique qu'au moment où la température de la masse fondue avait atteint 170 degrés. Il laissa ensuite la température s'élever jusqu'à 200-210 degrés. Après quatre heures d'action, la moitié du phénol environ avait passé à la distillation. Le contenu de la cornue, dissous dans l'eau et additionné d'acide chlorhydrique laissa dégager peu d'acide carbonique, mais il s'en sépara une notable quantité de phénol. Après élimination de ce dernier et filtration à chaud du liquide, il se déposa par refroidissement une grande quantité d'acide paroxybenzoïque coloré, mais complétement exempt d'acide salicylique (2).

Dans la note que nous avons publiée précédemment sur la production de l'acide paroxybenzoïque par l'action de l'acide carbonique sur le potassium et le phénol, nous avons indiqué qu'on l'obtient toujours mélangé d'acide salicylique, et nous avions émis l'idée que cela pouvait tenir à la présence dans le potassium d'une petite quantité de sodium. Les expériences de M. Hartmann, que nous venons de rapporter, conduisent à envisager la question sous un autre point de vue ; il est probable que la présence de l'acide salicylique dans l'acide paroxy-

(1) *Journal für praktische Chemie*, 2e série, t. VIII, p. 336.

(2) Dans une dernière expérience dans laquelle le phénate de potasse avait été chauffé à 220-260 degrés, on n'obtint ni acide salicylique, ni, ce semble, acide paroxybenzoïque, mais un acide très-soluble, présentant une forme cristalline différente de celle de ces deux derniers acides et que l'on peut aisément enlever à sa solution aqueuse en l'agitant avec de l'éther. M. Hartmann se propose de faire l'étude de ce corps.

benzoïque est due à ce que la température n'est généralement pas suffisante et que le phénol n'avait pas été dans nos expériences chauffé jusqu'à l'ébullition.

M. Ihle, qui a entrepris d'élucider ce point de la question, a commencé par chauffer du phénol au bain-marie dans une petite cornue mise en relation avec un réfrigérant à reflux. Le phénol était alors à une température un peu inférieure à 100 degrés. Il y fit passer de l'acide carbonique et y projeta de petits morceaux de potassium jusqu'à ce que la masse fût devenue solide. Il essaya alors, tout en continuant à chauffer au bain-marie, de chasser par distillation l'excès de phénol, mais il n'en passa que quelques gouttes. Après refroidissement, le résidu de la cornue fut traité par l'eau et la solution additionnée d'acide chlorhydrique; il se sépara beaucoup de phénol, mais le liquide ne contenait ni acide salicylique ni acide paroxybenzoïque.

M. Ihle a repris cette même expérience avec cette modification, qu'il chauffa la cornue au bain-marie et n'introduisit le potassium qu'au moment où la température eût atteint 130 degrés; il ne la laissa pas monter à plus de 150 degrés.

Cette expérience ne fournit pas d'acide paroxybenzoïque, mais elle donna beaucoup de phénol et une notable quantité d'acide salicylique pur.

M. Ihle répéta encore l'expérience en ayant soin de n'introduire le potassium que quand le phénol fut en pleine ébullition. Une fois la masse devenue solide, il distilla l'excès de phénol dans le courant d'acide carbonique à une température de 200 degrés; le produit fournit une notable quantité d'acide paroxybenzoïque parfaitement exempt d'acide salicylique.

Ces recherches de MM. Hartmann et Ihle prouvent, selon nous, que la formation de l'acide paroxybenzoïque par l'action de l'acide carbonique sur le phénol et le potassium ou sur le phénate de potasse n'est pas due seulement à la présence du potassium, mais encore à l'influence de la température.

D'après ces expériences, nous fûmes un instant porté à croire que la température seule déterminait la production d'acide salicylique ou paroxybenzoïque dans l'action de l'acide carbonique sur un phénate, et que l'on pourrait, en opérant à une température assez élevée, obtenir aussi de l'acide paroxybenzoïque au moyen du phénate de soude et de l'acide carbonique.

M. Mohr a, dans le but de vérifier cette supposition, chauffé du phénate de soude pendant quatre heures dans un courant d'acide carbonique, à une température de 200 à 220 degrés, et dans une autre expérience, à une température de 240 à 280 degrés. La moitié du phénol du phénate passa à la distillation. Le résidu de la cornue fut du salicylate basique de soude sans trace d'acide paroxybenzoïque.

La température n'est donc pas la seule cause de la formation de l'acide paroxybenzoïque.

Lorsqu'on veut, dans un mélange d'acide salicylique et d'acide paroxybenzoïque, séparer ce dernier à l'état de pureté, on peut éliminer la majeure partie de l'acide salicylique en additionnant son sel de chaux de lait de chaux, de manière à précipiter un salicylate basique de chaux. La séparation réussit très-bien, comme nous l'avons indiqué dans le mémoire précédemment cité, en desséchant à 100 degrés le mélange des acides et l'épuisant ensuite par le chloroforme bouillant qui dissout aisément l'acide salicylique et n'enlève que des traces d'acide paroxybenzoïque.

Pour ce qui est de la question de savoir pourquoi le phénol donne à une haute température de l'acide paroxybenzoïque avec le potassium, tandis qu'avec le sodium on obtient de l'acide salicylique, il y a bien une manière d'expliquer le fait, mais elle repose sur une hypothèse.

Si, par l'action de l'acide carbonique sur le phénate de soude ou de potasse chauffés vers 130-140 degrés, il se produit de l'acide salicylique, et si la formation de cet acide est due à celle de phénol di-sodé ou di-potassé, on peut admettre qu'il y a dans le phénol des atomes d'hydrogène doués de propriétés semblables qui, dans ces deux derniers composés, se trouvent remplacés par le second atome de sodium ou de potassium. Mais comme, dans l'action de l'acide carbonique à 180 degrés sur le phénate de potasse, il se forme, au contraire, de l'acide paroxybenzoïque, et comme il est très-probable que, dans ce cas encore, il se forme d'abord du phénol di-potassé, la formation d'acide paroxybenzoïque qui se produit immédia-

tement après laisse supposer que le second atome de potassium qui entre dans la molécule du phénol à une température élevée se substitue à un autre atome d'hydrogène que dans le cas où on opère à une température moindre de 40 degrés et aussi que dans le cas du sodium.

Les formules suivantes rendent compte de cette hypothèse :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}CH\\CH\\CH\\H,H\end{matrix}\right\}C^5OH}_{\text{Phénol.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}CH\\CH\\CH\\H.H\end{matrix}\right\}C^5OK}_{\text{Phénate de soude.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}CH\\CH\\CH\\H,K\end{matrix}\right\}C^5OK}_{\text{Phénol di-potassé I.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}CH\\CH\\CK\\H.H\end{matrix}\right\}C^5OK}_{\text{Phénol di-potassé II.}}$$

Nous laissons aux chimistes qui s'occupent de la constitution moléculaire des corps à décider quelle place occupent les divers atomes des acides salicylique et paroxybenzoïque, ainsi que de leur troisième isomère, l'acide oxybenzoïque.

Nous allons cependant examiner la constitution de ces acides à notre point de vue, c'est-à-dire d'après l'ancienne théorie des radicaux qui nous permettra d'expliquer d'une façon satisfaisante aussi bien le mode de formation de ces acides que leurs propriétés chimiques et même leur isomérie.

Nous croyons être d'accord avec la plupart des chimistes en considérant le phénol comme un oxydhydrate, c'est-à-dire comme une combinaison dans laquelle l'atome d'oxygène forme le trait d'union entre l'atome d'hydrogène et le groupe C^6H^5, et nous écrivons sa formule C^6H^5OH.

La grande différence de constitution entre le radical phényle et les radicaux des alcools normaux suffit à expliquer pourquoi, malgré l'analogie de composition qu'il y a entre les alcools et le phénol, ce corps ne possède pas les propriétés des alcools primaires et ne fournit pas, sous l'influence des agents oxydants, d'aldéhydes ou d'acides analogues à ceux que donnent les alcools primaires.

Nous nous en tenons sur cette question aux opinions précédemment émises par nous, et nous considérons les acides salicylique et paroxybenzoïque comme un phénol dans le radical phényle duquel un atome d'hydrogène est remplacé par le groupe carboxyle COOH ; mais, dans les deux cas, l'atome d'hydrogène éliminé ne serait pas le même.

Nous exprimerons cette constitution par la formule :

$$C^6\left\{\begin{matrix}H^4\\COOH\end{matrix}\right\}OH,$$

et nous nous expliquons l'isomérie par les deux formules suivantes :

$$\left.\begin{matrix}CH\\CH\\CH\\H,COOH\end{matrix}\right\}C^5.O.H, \qquad \left.\begin{matrix}CH\\CH\\C,COOH\\HH\end{matrix}\right\}C^5.O.H,$$

c'est-à-dire qu'un des deux acides est du phénol dans lequel un des deux atomes isolés d'hydrogène a été remplacé par le carboxyle ; l'autre acide, au contraire, est du phénol dans lequel le carboxyle a pris la place de l'hydrogène d'une des trois *méthines* CH.

D'après cette manière d'envisager la constitution de l'acide salicylique, nous assignons à la salicylamide obtenue par l'action de l'ammoniaque sur l'éther salicylique la formule :

$$C^6\left\{\begin{matrix}H^4\\COH^2Az\end{matrix}\right\}OH,$$

et à la salicylimide formée par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur ce corps, la formule :

$$C^6\left\{\begin{matrix}H^4\\CAz\end{matrix}\right\}OH,$$

c'est-à-dire que nous considérons le premier de ces corps comme du phénol dans le radical phényle duquel un atome d'hydrogène est remplacé par le groupe COH^2Az, et le dernier comme du phénol cyanuré.

L'acide salicylique et l'acide paroxybenzoïque ont avec les acides malonique et isosucci-

nique cela de commun que le radical de tous ces acides contient un atome de carboxyle à la place d'un de ses atomes d'hydrogène. Cet atome d'hydrogène appartient dans les deux premiers acides au radical phényle, dans l'acide malonique au méthyle, et dans l'acide isosuccinique à l'éthyle. Ces quatre acides ont tous la propriété de dégager de l'acide carbonique sous l'influence de la chaleur et de régénérer ainsi les composés primaires : le phénol, dans le cas des acides salicylique et paroxybenzoïque ; l'acide acétique, dans le cas de l'acide malonique, et l'acide propionique, dans le cas de l'acide isosuccinique. Ces réactions sont d'ailleurs représentées par les formules suivantes :

$$\underbrace{C^6\left\{\begin{matrix}H^4\\COOH\end{matrix}\right\}OH}_{\text{Acide salicylique. Acide paroxybenzoïque.}} = CO^2 + \underbrace{C^6H^5OH}_{\text{Phénol.}}$$

$$\underbrace{C\left\{\begin{matrix}H\\COOH\end{matrix}\right\}COOH}_{\text{Acide malonique.}} = CO^2 + \underbrace{CH^3COOH}_{\text{Acide acétique.}}$$

$$\underbrace{C^2\left\{\begin{matrix}H^4\\COOH\end{matrix}\right\}COOH}_{\text{Acide isosuccinique.}} = CO^2 + \underbrace{C^2H^2COOH}_{\text{Acide propionique.}}$$

Le troisième composé isomère, l'acide oxybenzoïque, qui ne contient pas, comme les deux autres, le carboxyle dans le radical phényle, et qui, par suite, est beaucoup plus stable, devrait être considéré comme de l'acide formique contenant, à la place de son atome d'hydrogène, de l'oxyphényle :

$$C^6\left\{\begin{matrix}H^4\\HO\end{matrix}\right\}COOH = \text{Acide oxybenzoïque.}$$

Si l'on réussit à produire l'acide oxybenzoïque à l'aide du phénol et de l'acide carbonique d'une manière analogue aux acides salicylique et paroxybenzoïque, la réaction se fera autrement. L'atome d'hydrogène du phényle sera remplacé par le groupe OH, au lieu d'un atome de carboxyle, tandis que le carboxyle se combinera à cet oxyphényle pour former de l'acide oxyphénylcarbonique ou oxyphénylformique, comme on pourrait nommer l'acide oxybenzoïque.

Nous nous sommes assuré que le magnésium et l'aluminium n'ont pas d'action sur le phénol et l'acide carbonique. Nous nous proposons d'essayer si les phénates de thallium et de lithium ne donnent pas d'acide oxybenzoïque sous l'influence de l'acide carbonique et de la chaleur.

Nous avons rarement rencontré de fait aussi surprenant que celui que nous avons rapporté plus haut, à savoir que le phénate de soude, chauffé vers 170 à 200 degrés avec de l'acide carbonique, donne naissance à de l'acide salicylique, tandis que le phénate de potasse donne de l'acide paroxybenzoïque. On avait pourtant l'habitude de considérer les réactions du potassium et du sodium comme toujours analogues. M. le professeur Benecke, de Marburg, nous a fait remarquer que cette différence d'action rappelle les rôles tout à fait différents que jouent la soude et la potasse aussi bien dans l'organisme animal que dans l'organisme végétal. Il y a là sans doute encore un vaste champ de recherches.

Les propriétés physiques et chimiques de l'acide salicylique ont été étudiées avec soin et sont en général bien connues ; il n'en est pas de même de ses propriétés physiologiques. La seule chose que l'on sache sur ce point est le fait observé, il y a un certain nombre d'années, par Bertagnini, à savoir que l'acide salicylique administré à une forte dose (6 grammes en deux jours) détermine des bourdonnements dans les oreilles, et que, par son passage dans le corps humain, il se transforme en partie en acide salicylurique, tandis que le reste se retrouve inaltéré dans l'urine.

D'après les expériences que nous avons faites dans l'hôpital de notre ville, l'acide salicylique, administré à la dose de $0^{gr}.3$, peut être retrouvé dans l'urine deux heures après l'ingestion, et l'urine en contient encore pendant vingt heures.

La façon dont on peut faire la synthèse de l'acide salicylique au moyen de l'acide phénique et de l'acide carbonique, et la propriété qu'il a de se décomposer de nouveau à l'ébullition en ces deux acides, nous firent supposer qu'il pouvait avoir sur les produits de fermentation et de putréfaction une action analogue à celle de l'acide phénique; en un mot, qu'il pourrait être doué de propriétés antiseptiques.

Des expériences ont été entreprises dans le but de vérifier cette idée, les unes par nous-même, les autres par M. le professeur Thiersch; elles ont conduit à des résultats très-remarquables, confirmant pleinement nos suppositions.

Nous nous bornerons à en donner ici un court aperçu.

Pour voir si l'acide salicylique peut arrêter ou prévenir l'action de différents ferments, nous avons d'abord dissous de l'amygdaline dans l'eau, nous avons ajouté à cette solution une *petite* quantité d'acide salicylique; nous avons bien agité et nous avons enfin additionné le mélange d'une émulsion d'amandes douces. Au bout d'un quart d'heure, alors qu'un autre mélange d'amygdaline et de lait d'amandes non additionné d'acide salicylique sentait fortement depuis quelque temps l'essence d'amandes amères, le mélange additionné d'acide n'en présentait pas la moindre odeur.

Quand on n'a ajouté que *très-peu* d'acide salicylique, l'odeur d'amandes amères se développe au bout de quelques heures; mais lorsque la quantité d'acide est un peu plus considérable, quoique encore faible, l'odeur n'est pas encore développée au bout de vingt-quatre heures.

L'essence de moutarde, qui, lorsqu'on l'arrose d'eau tiède, répand au bout de quelques instants une forte odeur d'essence de moutarde, n'en dégage pas de trace quand l'eau a été préalablement additionnée d'un peu d'acide salicylique.

Lorsqu'on ajoute un peu de cet acide ($^1/_{1000}$ au plus) à une solution de glucose, la levûre de bière n'exerce pas d'action sur ce liquide, et si l'on ajoute l'acide salicylique à une solution sucrée en fermentation, la fermentation s'arrête.

Le docteur Von Meyer, avec la collaboration duquel ces expériences ont été faites, a noté les observations suivantes :

Quatre vases de verre, contenant chacun plus d'un litre de solution sucrée, furent maintenus pendant plusieurs jours et plusieurs nuits à la température de la fermentation. Dans les deux premiers, *a* et *b*, on n'avait ajouté au liquide sucré que du ferment; le liquide des deux derniers avait été additionné avant l'introduction de ferment, pour le vase *c*, de 0gr.18, et, pour le vase *d*, de 1 gramme d'acide salicylique.

Dès le premier jour, le contenu des vases *a* et *b* fut en pleine fermentation; celui de *c* fermenta aussi, mais avec moins d'activité. Dans le vase *d*, on n'apercevait pas trace de dégagement de gaz; le liquide qu'il contenait s'éclaircit peu à peu complétement. La quantité d'acide introduite dans le vase *c* (0gr.18) était donc trop faible pour empêcher la fermentation; on y ajouta, le troisième jour, 0gr.2 d'acide salicylique, et la fermentation s'arrêta complétement.

Le cinquième jour, la fermentation dans les vases *a* et *b*, dans lesquels on n'avait pas mis d'acide salicylique, était déjà affaiblie, mais se continuait pourtant. On ajouta au liquide de *b* 0gr.4 d'acide salicylique. Il en résulta que, le sixième jour, le liquide de *b* était encore trouble, mais sans levûre à la surface, comme cela avait lieu dans le vase *a*.

Nous continuons ces expériences dans le but de voir quelle est l'action de l'acide salicylique sur la fermentation lactique et butyrique, et si, comme on peut le présumer, cet acide pourra arrêter l'action de la diastase sur l'amidon.

On prit plusieurs grands verres de Bohême et on introduisit dans chacun d'eux 1000 grammes de bière de Leipzig, d'excellente qualité; on les couvrit légèrement avec du papier et on les exposa pendant quatorze jours à une température de 20 à 40 degrés. Dans le premier vase, on introduisit 0gr.2 d'acide salicylique en poudre; dans le deuxième, 0gr.4; dans le troisième, 0gr.6; dans le quatrième, 0gr.8; dans le cinquième, 1 gramme, et on agita bien le mélange. Un dernier verre resta sans addition d'acide salicylique. Dès le troisième jour, la bière de ce dernier vase commença à s'altérer et à se recouvrir d'une couche de moisissure; dans le vase à 0gr.2 d'acide, la végétation ne commença que le quatrième jour; dans celui à 0gr.4, le sixième jour; dans celui à 0gr.6, le dixième jour; les 1000 grammes de bière auxquels on avait ajouté 0gr.8 et 1 gramme d'acide ne présentaient au bout de quatorze jours aucune al-

tération. Il va sans dire que, dans ces vases ouverts, la bière était devenue acide. Il faut donc moins de $^1/_{1000}$ d'acide salicylique pour empêcher la bière de s'altérer pendant un temps assez long.

Il nous sembla important de savoir si les acides isomères de l'acide salicylique, l'acide paroxybenzoïque et l'acide oxybenzoïque, ont également une action antiseptique. Dans ce but, nous avons pris plusieurs grands verres contenant chacun 1000 grammes de bière, et nous les avons additionnés de $0^{gr}.2$, $0^{gr}.6$ et 1 gramme d'acide paroxybenzoïque; nous avons opéré de même avec l'acide oxybenzoïque. Un des vases avait été laissé sans addition d'acide. Le troisième jour, tous les vases présentaient une égale couche de moisissures, ce qui prouve que les deux acides essayés ne possèdent pas les propriétés antiseptiques de l'acide salicylique Nous nous étions préalablement assuré que l'acide paroxybenzoïque n'empêche pas l'action de l'émulsine sur l'amygdaline.

Nous avons encore observé que, du lait de vache frais additionné de 0.04 pour 100 d'acide salicylique et exposé, dans un vase ouvert, à une température de 18 degrés, se coagule trente-six heures plus tard que du lait non additionné d'acide. Une plus forte addition d'acide salicylique retarde encore davantage la coagulation. Le goût du lait n'est pas modifié par la présence de l'acide.

Une certaine quantité d'urine fraîche fut partagée en deux portions qui furent abandonnées pendant plusieurs jours, après que l'une d'elles eut été additionnée d'un peu d'acide salicylique. Le troisième jour, cette urine était encore claire et exempte de toute odeur ammoniacale, tandis que la portion non additionnée d'acide était depuis longtemps en putréfaction.

De la viande fraîche, frottée d'acide salicylique en poudre, se conserve à l'air pendant des semaines sans entrer en putréfaction. Nous avons préparé ainsi une grande quantité de viande de bœuf et de mouton, et nous l'avons conservée dans un vase de terre pour essayer au bout d'un mois son goût et ses propriétés culinaires. Lorsqu'on veut se servir de cette viande, on peut aisément en enlever la plus grande partie de l'acide salicylique par des lavages. Le peu d'acide qui reste n'est pas facilement reconnaissable au goût; l'acide salicylique ne possède d'ailleurs qu'un goût sucré très-faible et qui n'est pas désagréable.

Si ces essais donnent un résultat favorable, l'acide salicylique promet de devenir un moyen de conservation qui permettrait d'emballer dans des tonneaux et de faire venir à peu de frais d'Amérique les énormes quantités de viandes qui servent actuellement, à Fray-Bentos, à la préparation de l'extrait de viande de Liebig.

Nous ferons encore remarquer qu'aux mois de mars et d'avril derniers, nous avons placé dans une solution d'acide salicylique, contenant encore des cristaux en suspension, des œufs frais. Après un séjour d'une heure dans le liquide, ces œufs ont été mis à sécher à l'air, puis on les a renfermés dans une caisse remplie de paille hachée. Chaque fois un œuf également frais, mais non imprégné d'acide, était placé dans une seconde caisse. Nous nous proposons de voir au bout de six, neuf et douze mois si ces œufs sont encore bons à manger et s'ils ont encore toutes les propriétés des œufs frais. Nous publierons plus tard le résultat de cette expérience (1).

M. le professeur Thiersch a fait sur le pouvoir antiseptique de l'acide salicylique, et en particulier sur son emploi en chirurgie, des expériences très-curieuses. Voici la note qu'il nous a remise à ce sujet le 7 mai dernier :

« Employé sous forme de poudre, soit seul, soit mêlé d'amidon, sur des plaies contuses ou sur des ulcères cancéreux; l'acide salicylique détruit pour longtemps toute odeur putride, sans provoquer aucune irritation sensible.

Une solution de 1 partie d'acide salicylique, 3 parties de phosphate de soude et 50 parties d'eau favorise la formation de l'épiderme sur les surfaces granuleuses.

---

(1) Au mois de juillet dernier, après cent jours de conservation, nous avons retiré des caisses trois œufs de la même date. L'un, qui n'avait pas été trempé dans l'acide salicylique, était en putréfaction; son albumine avait une couleur verdâtre; les deux autres, qui, à la fin de mars, avaient séjourné pendant deux heures dans l'acide, avaient encore le goût d'œufs parfaitement frais. On comprend que cette expérience n'est pas encore décisive. Nous la répéterons après de plus longues périodes.

Pour ce qui est de l'action sur des plaies récentes, voici les faits observés : Pendant une opération, la plaie fut maintenue constamment environnée d'une pluie fine de dissolution d'acide salicylique (à $^1/_{300}$). Le bandage appliqué se composa de ouate imprégnée d'acide salicylique en cristaux. La ouate ainsi que les bandes qui servirent à la maintenir furent imprégnées de solution d'acide salicylique au $^1/_{300}$. Tout le bandage fut ensuite maintenu constamment imbibé d'acide salicylique en solution ; on en mettait environ 8 gouttes par minute.

Après une amputation de la cuisse, faite le 27 avril, le patient ne ressentit aucune douleur ; et il n'y eut ni enflure ni fièvre. Le bandage fut renouvelé, pour la première fois, le sixième jour ; à part quelques endroits, la plaie fut cicatrisée : le pus rassemblé dans le bandage pendant ces six jours était sans odeur.

Une amputation et une résection du bras, exécutées le 4 et 5 mai dans les mêmes conditions, donnèrent d'aussi bons résultats. Quand l'acide salicylique se trouve en contact avec une plaie, sa présence se manifeste aussitôt dans l'urine.

Les expériences faites jusqu'ici font espérer que l'acide salicylique aura les avantages de l'acide phénique sans présenter les mêmes inconvénients. »

M. le professeur Thiersch se propose de donner, dans un journal médical, de plus grands détails sur l'emploi de l'acide salicylique en chirurgie.

La remarquable propriété que présente cet acide d'empêcher la formation des moisissures et de rendre les ferments inactifs nous donne à penser qu'il pourra être aussi employé comme remède dans certaines maladies. Il serait, selon nous, intéressant de voir quel serait l'effet d'une dose plus ou moins forte d'acide salicylique au moment où se déclarent les premiers symptômes d'un cas de choléra, en l'administrant soit intérieurement, soit sous forme de clystère ou d'injection.

ACTION DU CHLORURE DE ZINC SUR LA CODÉINE.

Par C.-R.-A. Wright, D. Sc. (1).

Matthiessen et Burnside (2) ont annoncé que lorsque l'on chauffe un mélange de chlorhydrate de codéine et de chlorure de zinc, pendant quinze minutes, entre 170 et 180 degrés, on obtient une réaction qui s'exprime par la formule suivante :

$$C^{18}H^{21}NO^3 = H^2O + C^{18}H^{19}NO^2$$

En raison de sa composition, ils nommèrent le produit formé *apocodéine*.

En essayant de préparer industriellement l'apocodéine suivant le procédé décrit par Matthiessen et Burnside, M. D. Brown (Messers Macfarlane and Co, Édinburg) obtint un produit offrant toutes les propriétés du chlorhydrate d'apocodéine, mais ayant une composition différente, comme il le constata par l'analyse ; et toujours il arriva à ce résultat, même en variant quelque peu le procédé.

En opérant à une basse température et en laissant la substance réagir pendant un temps très-court, suivant les indications de Matthiessen et Burnside, le produit principal est un composé instable de chlorure de zinc et d'une base isomère avec la codéine. Ce composé est amorphe et donne des sels également amorphes et solubles dans l'éther.

Si l'on chauffe un peu plus longtemps ou si l'on opère à une plus haute température, il se forme aussi une notable proportion d'une base insoluble dans l'éther, base que tout porte à considérer comme la tétracodéine.

Voici d'ailleurs les résultats obtenus :

Système A. — Préparé par D. Brown, en suivant strictement toutes les indications de Mat-

(1) Voir les précédents articles : numéro d'août 1873, p. 659, et numéro de février 1874, p. 120.

(2) *Proceedings Royal Society*, t. XIX, p. 71.

thiessen et Burnside. — L'eau en précipite un chlorure double, peu stable, de chlorure de zinc et de tricodéine. Ce chlorure double ne peut être complétement débarrassé du zinc en le redissolvant un grand nombre de fois dans l'eau et le précipitant ensuite par l'acide chlorhydrique.

Le précipité donné par le carbonate de soude dans sa dissolution aqueuse ayant été redissous dans l'éther et reprécipité par l'acide chlorhydrique, on trouva à l'analyse :

Sur $0^{gr}.2205$, $0^{gr}.521$ CO^2 et $0^{gr}.129$ H^2O.

Système B. — Préparé par D. Brown. — En employant les mêmes moyens que précédemment, on obtint un produit analogue.

Le précipité par le carbonate de soude, après deux traitements à l'éther, présenta à l'analyse :

Sur $0^{gr}.3480$, $0^{gr}.821$ CO^2 et $0^{gr}.202$ H^2O.
— $0^{gr}.1940$, $0^{gr}.0845$ AgCl.

Système C. — Préparé par C.-R.-A. Wright. — Obtenu par l'action du chlorure de zinc sur une solution fortement acide de chlorhydrate de codéine ; la réaction ayant duré trente minutes à une température comprise entre 170 et 180 degrés.

Ce produit, traité comme les précédents, donna une quantité considérable d'une base insoluble dans l'éther. L'analyse indiqua :

Sur $0^{gr}.2985$, $0^{gr}.707$ CO^2 et $0^{gr}.173$ H^2O.
— $0^{gr}.1720$, $0^{gr}.075$ AgCl.

	Calculé pour		Trouvé.		
	le chlorhydrate d'apocodéine.	le chlorhydrate de tricodéine.	A	B	C
	—	—	—	—	—
Carbone.....	68.03	64.38	64.44	64.34	64.59
Hydrogène....	6.30	6.26	6.50	6.45	6.44
Chlore.....	11.18	10.60	.....	10.78	10.78

Le chlorhydrate de tricodéine, lorsqu'il est parfaitement pur, ne donne pas de coloration immédiate avec le chlorure de fer ; mais, au bout d'un temps très-court, il se manifeste une teinte rouge pourpre. L'apocodéine donne la réaction de l'apomorphine (M. et B.), c'est-à-dire une coloration immédiate avec le chlorure de fer. Chacun des trois échantillons A, B, C, indiqués plus haut, donne immédiatement, avec le chlorure de fer, une teinte rouge pourpre peu intense, qui fonce beaucoup au bout d'un certain temps.

De ces résultats, il faut conclure que la base, soluble dans l'éther, produite par l'action du chlorure de zinc sur la codéine, n'a pas la composition de l'apocodéine, mais consiste presque entièrement en tricodéine mélangée avec une petite quantité d'autres corps.

On a fait voir (1) que lorsque l'on traite la tricodéine par l'acide chlorhydrique, la réaction suivante se produit :

$$(C^{18}H^{21}NO^3)^n = {}^{\cdot}nH^2O + C^{18}H^{19}NO^2)^n,$$

et il a été, en outre, constaté que le produit résultant offre tous les caractères de l'apocodéine de Matthiessen et Burnside. De là, il paraît probable que la substance examinée par Matthiessen et Burnside n'était pas uniquement produite par l'action du chlorure de zinc sur la codéine, mais était un produit d'altération de la tricodéine qui se forme tout d'abord. Tout porte à croire que l'on faisait agir une quantité considérable d'acide chlorhydrique sur la solution éthérée de la base et qu'ensuite on laissait évaporer la liqueur acide obtenue soit au bain-marie, soit spontanément. L'élimination des éléments de l'eau avait lieu à la faveur de l'action de l'excès d'acide sur la tricodéine, et la plus grande partie de cette base se trouvait ainsi transformée en apocodéine par une réaction qui échappait à la perspicacité des opérateurs.

(1) *Proceedings Royal Society*, t. XX, p. 282.

SUR LE CHLORHYDRATE DE NARCÉINE.

Par C.-R.-A. Wright, D. Sc.

Petit a fait connaître (1) que la narcéine a relativement peu de tendance à se combiner avec l'acide chlorhydrique, à moins que le chlorhydrate de narcéine ne se forme dans une liqueur renfermant une grande quantité de cet acide : les cristaux déposés contenant, en effet, moins de chlore que n'en indique la formule :

$$\overline{N}.HCl.\ (N = C^{25}H^{29}NO^{9}).$$

Avec des solutions étendues, Petit obtint des substances correspondant à :

$$5\overline{N}.HCl, \quad \text{et} \quad 10\overline{N}.HCl;$$

ce dernier produit étant invariablement formé par l'action de l'eau soit sur le chlorhydrate neutre, soit sur des substances moins basiques que :

$$10\overline{N}.HCl.$$

L'auteur de cette Note peut faire connaître bon nombre de faits à l'appui de cette opinion. Ainsi, des cristaux d'un chlorhydrate basique, déposés d'une solution renfermant entre 3 et 4 équivalents d'acide chlorhydrique pour 1 de narcéine, contenaient, après avoir été desséchés à 100 degrés, 5.77 pour 100 de chlore, tandis que d'autres, provenant d'une solution renfermant moins d'acide (mais encore un excès par rapport à la narcéine), contenaient 3.06 pour 100 de chlore; la formule N.HCl correspondant à 7.11 pour 100, il est facile de se rendre compte de la bonicité des deux spécimens cités plus haut.

En présence de 8 ou 10 équivalents d'acide chlorhydrique, une solution concentrée dépose des cristaux pulvérulents présentant les compositions suivantes :

A. — Cristaux égouttés sur un filtre de Bunsen, lavés avec un peu d'eau froide et bien pressés entre des feuilles de papier buvard.

1gr.3490 perdent, à 100 degrés, 0gr.1455, soit 10.78 pour 100.
1gr.6770 — — 0gr.1810, — 10.79 —

B. — Cristaux lavés une fois avec de l'eau froide, trois fois avec de l'alcool froid, deux fois avec de l'éther, ensuite exposés à l'air et remués jusqu'à ce que l'odeur d'éther eût disparu (environ deux heures).

1gr.4680 perdent, à 100 degrés, 0gr.1590, soit 10.83 pour 100.

Le composé formulé $\overline{N}.HCl.3H^{2}O$ subit une perte de 9.75 pour 100 en devenant anhydre. Celui que Petit formule $NHCl\,2\,{}^{1}/_{2}\,H^{2}O$, ne subirait qu'une perte de 8.26 pour 100 seulement; or, ce chimiste annonce que ses spécimens perdaient un dixième de leur poids à 100 degrés. L'excès trouvé est dû, à n'en pas douter, à la nature hygroscopique de ces corps; ces composés, en effet (*A* et *B*), placés sur l'acide sulfurique, perdent plus que leur eau de cristallisation, et cependant toute l'eau n'est pas éliminée; car, en les chauffant à 100 degrés, on constate encore une perte de 1 à 2 pour 100; au contraire, placés sur l'acide sulfurique après avoir été parfaitement desséchés à 100 degrés, ils gagnent à la longue 1 pour 100 et plus, même à l'humidité.

Ainsi :

A. 1° 1gr.677 perdent, à 100 degrés, 0gr.1810, soit 10.79 pour 100.
2° Le résidu ainsi desséché gagne, en dix-huit heures, sur l'acide sulfurique, 0gr.0180, soit 10.7 pour 100.

B. 1° 1gr.4680 perdent, à 100 degrés, 0gr.159, soit 10.83 pour 100.
2° Le résidu placé sur l'acide sulfurique gagne, en dix-huit heures, 0gr.0150, soit 1.02 pour 100.

En quatre semaines, 0gr.0155, soit 1.06 pour 100.

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, Paris, t. XVIII, p. 534.

Ce sel, parfaitement anhydre, abandonné à l'air du laboratoire, augmente rapidement de poids; en une semaine, il regagne les 10.8 pour 100 d'eau qu'on lui avait fait perdre en le chauffant à 100 degrés.

Desséché à 100 degrés, le chlorhydrate présente la composition suivante :

0gr.3940 donnent 0gr.798 CO^2 et 0gr.233 H^2O.
0gr.2890 — 0gr.0835 AgCl.
0gr.7610 — 0gr.2260 AgCl.

	Calculé.		Trouvé.	
C^{23}	276	55.25	55.24	
H^{30}	30	6.01	6.57	
N	14	2.80	.....	
O^9	144	28.83	.....	
Cl^2	35.5	7.11	7.15	7.35
$C^{23}H^{29}NO^9HCl$...	499.5	100.00		

En dissolvant le chlorhydrate cristallisé dans cinquante fois son poids d'eau bouillante et laissant refroidir à 35 degrés, on obtient de beaux cristaux filamenteux. Ces cristaux, lavés sur un filtre Bunsen et desséchés ensuite à 100 degrés, donnèrent à l'analyse:

1.30 pour 100 de chlore;

à peu près la proportion 1.26 pour 100 que contient le composé :

$$6\,\overline{N}.HCl.$$

En faisant digérer ces cristaux avec de l'eau froide, après les avoir pulvérisés dans un mortier avec un peu d'eau, la proportion de chlore pour 100 de matière se trouva diminuée; mais on ne put éliminer le tout; après sept traitements par digestion avec environ cent fois leur poids d'eau pour vingt-quatre heures, après filtrages et lavages, le résidu retenait encore :

0.88 pour 100 de chlore.

et après recristallisation dans l'alcool :

0.75 pour 100 de chlore seulement.

Ce produit correspond au composé formulé par Petit $10\,\overline{N}.HCl$, lequel contient 0.76 pour 100 de chlore. Mais il est douteux que cette substance soit un composé défini; de nouvelles cristallisations réduisent, en effet, la proportion de chlore à 0.5 et 0.4 pour 100. Jusqu'à présent, on n'a trouvé aucun moyen pratique pour obtenir la narcéine absolument exempte de chlore; cela vient de ce que, dans le traitement de l'opium par le procédé Grégory-Robertson, cette base se trouve à un certain moment à l'état de chlorhydrate. La précipitation par un excès d'alcali et plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant sont impuissantes à enlever complétement le chlore.

L'explication la plus naturelle de ce fait semble être que l'acide chlorhydrique forme un dérivé chloré de narcéine peut-être analogue au chlorocodide et difficilement séparable de la narcéine. Mais rien ne prouve d'une manière évidente l'existence de ce composé. En faisant digérer à 100 degrés, pendant une heure, la narcéine avec plusieurs fois son poids d'acide chlorhydrique concentré, un changement se produit; mais le composé résultant n'est pas une base chlorée; il dérive de la narcéine par une simple élimination des éléments de l'eau, comme l'indique la formule :

$$C^{23}H^{29}NO^9.HCl = H^2O + C^{23}H^{27}NO^8HCl.$$

En ajoutant de l'eau à la liqueur fortement acide, on précipite une matière goudronneuse. Ce précipité se compose, en majeure partie, de chlorhydrate de la nouvelle base, lequel peut être obtenu pur en dissolvant cette matière goudronneuse dans l'eau chaude, abandonnant la solution au refroidissement et précipitant à plusieurs reprises à l'aide d'acide chlorhydrique fort; on opère par précipitations fractionnées. Le premier précipité est quelque peu coloré en brun; les derniers sont formés de flocons presque entièrement blancs. Ces flocons adhèrent les uns aux autres; en se desséchant, ils forment une masse gommeuse et cassante. Analysés après avoir été desséchés à 100 degrés, ils présentèrent la composition suivante :

0gr.4090 donnèrent 0gr.8590 CO^2 et 0gr.2190 H^2O.
0gr.6480 — 0gr.202 AgCl.

	Calculé.		Trouvé.
C^{23}	276	57.32	57.28
H^{28}	28	5.82	5.95
N	14	2.91	.....
O^8	128	26.58	.....
Cl	35.5	7.37	7.72
$C^{23}H^{27}NO^8$,HCl	481.5	100.00	

La base pure est amorphe et peu soluble dans l'éther; mais elle est excessivement soluble dans les solutions alcalines, et même dans le carbonate de soude.

Les sels donnent avec le chlorure de fer une couleur bleu violet foncé, devenant graduellement brun violet. Le chromate de potasse et l'acide sulfurique donnent une couleur rouge violacé.

L'action physiologique de ce nouveau composé est quelque peu marquée; des doses de 1 à 2 décigrammes du chlorure, administrées par injections sous-cutanées à des chats et à des chiens, ne déterminèrent chez eux aucun symptôme appréciable.

La narcéine qui a servi à ces recherches a été obligeamment mise à la disposition de l'auteur par M. David Brown, Esq (Messers Macfarlane and Co., Édinburg); David Brown savait depuis longtemps que le chlorhydrate de narcéine devient basique lorsqu'on le traite par l'eau. Dans quelques cas, il avait trouvé qu'il se produisait deux sortes de cristaux pendant le refroidissement d'une solution de ce chlorhydrate; les uns, beaux et filamenteux, solubles dans l'alcool et consistant en narcéine retenant seulement un peu d'acide chlorhydrique; les autres, d'apparence sableuse, contenant 6.46 pour 100 de chlore; leur composition se rapprochant, par conséquent, de la formule :

$$N.HCl.3H^2O,$$

laquelle indique une proportion de chlore égale à 6.41 pour 100.

ACTION DU BROME SUR L'ALIZARINE.

Par M. W.-H. Perkin.

Quoique l'alizarine fût connue depuis longtemps, le peu de certitude de sa formule et la difficulté de l'extraire de la garance ou de la garancine, sont cause que ce corps a été l'objet de peu de recherches.

Aujourd'hui que l'on peut se le procurer en grande quantité, nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étudier quelques-uns de ses dérivés de substitution.

Dans une communication précédente, nous avons fait connaître un composé obtenu en traitant par l'acide nitrique la diacétoalizarine (1), et nous espérons pouvoir bientôt donner plus de détails sur les propriétés de ce corps. Nous nous bornerons aujourd'hui à faire connaître le résultat de nos expériences sur l'action du brome sur l'alizarine.

Si l'on chauffe de l'alizarine pure et sèche avec une solution de brome dans le sulfure de carbone, il ne se produit de réaction qu'à une température assez élevée; il se forme alors de l'acide bromhydrique et de l'alizarine bromé. Pour préparer à l'état pur ce dernier dérivé, nous avons chauffé le mélange, pendant quatre à cinq heures, dans des tubes fermés à une température de 180 - 190 degrés; pour 3 parties d'alizarine, nous avons employé 2 parties $^1/_2$ de brome. Une fois la réaction terminée, on ouvre les tubes avec soin et, tandis que l'excès d'acide bromhydrique s'est échappé, on verse le contenu du tube dans une capsule où se fait l'évaporation du sulfure de carbone. La poudre jaune orangé ainsi obtenue est alors purifiée par deux ou trois cristallisations dans l'acide acétique cristallisable. Après cette

(1) *Journal chemical Society*, t. XXVI, p. 428.

purification, le composé se présente sous forme d'aiguilles orangées ou rouge orangé brunâtre, souvent disposées en petites touffes. Desséché à 120 degrés, il a donné à l'analyse les nombres suivants :

I. $0^{gr}.3150$ de matière ont donné :
$0^{gr}.6075$ CO^2 et
$0^{gr}.0645$ H^2O.

II. $0^{gr}.1900$ de matière ont donné :
$0^{gr}.3653$ CO^2 et
$0^{gr}.0415$ H^2O.

III. $0^{gr}.3130$ de matière ont donné :
$0^{gr}.6050$ CO^2 et
$0^{gr}.0670$ H^2O.

IV. $0^{gr}.1975$ de matière ont donné :
$0^{gr}.1180$ AgBr.

Ces nombres prouvent que le corps analysé est de l'alizarine monobromée :

$$C^{14}H^7BrO^4,$$

comme le prouvent les nombres comparatifs suivants :

	Théorie.		Expérience.			
			I	II	III	IV
C^{14}	168	52.66	52.60	52.42	52.71	.....
H^7	7	2.19	2.27	2.36	2.37	.....
Br	80	25.08	.....	.....	.....	.....
O^4	64	20.07	.....	.....	.....	25.42
	319	100.00				

Lorsqu'on la chauffe doucement, l'alizarine monobromée fond d'abord en un liquide brun qui se prend par refroidissement en une masse cristalline ; mais si on chauffe davantage, elle laisse dégager des vapeurs orangées qui se condensent sous forme de légères aiguilles orangées d'alizarine monobromée non décomposée.

L'alizarine monobromée se dissout difficilement dans l'alcool, mais assez facilement dans l'acide acétique cristallisable ; elle se dissout avec une couleur bleue dans une solution d'hydrate de potasse et avec une couleur violette dans l'ammoniaque et le carbonate de soude. Les solutions colorées produites par ces dissolvants présentent les mêmes teintes que celles obtenues avec l'alizarine, La solution dans la potasse donne au spectroscope les mêmes bandes que la solution d'alizarine.

Chauffée à 100 degrés avec de l'ammoniaque, dans un tube scellé à la lampe, l'alizarine monobromée se convertit rapidement en un composé azoté bleu indigo.

Diacétobromalizarine. — Quand on chauffe vers 140 - 150 degrés, dans un tube fermé, de l'alizarine monobromée avec un grand excès d'anhydride acétique, on obtient bientôt une solution jaune qui, lorsqu'on laisse refroidir, au bout d'une heure se transforme en une masse de cristaux jaunes. Ces cristaux furent recueillis et on les fit recristalliser dans l'acide acétique cristallisable : on les analysa alors. Mais on obtint toujours des nombres plus faibles que ceux exigés par la formule de la diacétobromalizarine, probablement à cause d'une petite quantité d'acide acétique restée adhérente.

En faisant, en effet, cristalliser ce corps dans la benzine, on obtint, à l'analyse, des nombres satisfaisants. Dans les analyses qui suivent, le n° I est un échantillon obtenu par cristallisation dans l'acide acétique ; le n° II, un échantillon obtenu avec le benzine.

I. $0^{gr}.302$ de matière ont donné :
$0^{gr}.588$ CO^2 et
$0^{gr}.078$ H^2O.

II. $0^{gr}.329$ de matière ont donné :
$0^{gr}.646$ CO^2 et
$0^{gr}.078$ H^2O.

Ces nombres s'accordent avec ceux exigés par la formule :

$$C^{18}H^{11}BrO^6 = C^{14}H^5Br(C^2H^3O)^2O^4$$

comme le montrent les chiffres comparatifs suivants :

	Théorie.		Expérience. I	Expérience. II
C^{18}	216	53.59	53.10	53.53
H^{11}	11	2.73	2.87	2.90
Br	80	19.85	.....	.....
O^6	96	23.83	.....	.....
	403	100.00		

La diacétobromalizarine cristallise en aiguilles jaune primevère groupées en rosette. Elle est assez soluble dans la benzine et l'acide acétique cristallisable, mais peu soluble dans l'alcool et l'éther ; la solution alcoolique de potasse la décompose rapidement à froid en régénérant l'alizarine bromée. Traitée par une solution alcoolique d'ammoniaque, elle se colore en rouge à la température ordinaire et en violet à la température de l'ébullition.

Alizarine bromée et acide nitrique. — L'acide nitrique agit rapidement sur l'alizarine bromée ; lorsqu'on chauffe un mélange de ces deux corps, il se dégage des vapeurs d'acide hypoazotique et de brome, et il en résulte une solution qui contient de l'acide oxalique et de l'acide phtalique.

Pour obtenir cet acide phtalique à l'état pur, nous avons évaporé à siccité, au bain-marie, le produit de la réaction, de façon à chasser presque entièrement l'acide nitrique et nous avons soumis le résidu à la distillation. Nous obtînmes de l'acide phtalique et son anhydride ; un certain nombre de produits secondaires s'étant trouvés carbonisés dans la cornue. Le produit distillé fut alors dissous dans l'alcali, précipité par l'acide chlorhydrique et purifié par cristallisation. On obtint à l'analyse les nombres suivants :

0^{gr},351 de matière ont donné :
0^{gr},746 CO^2 et
0^{gr},125 H^2O.

Ces nombres représentent :

Carbone.....	57.94
Hydrogène.....	3.66

La théorie exige :

Carbone.....	57.83
Hydrogène.....	3.61

La quantité d'acide phtalique retirée de l'alizarine est considérable. Son point de fusion fut comparé avec celui d'un échantillon préparé au moyen de la naphtaline, et fut trouvé le même que pour ce dernier acide.

De ce que l'oxydation de l'alizarine bromée produit de l'acide phtalique, il semblerait résulter que le brome appartient au groupe carbonique qui contient les deux oxhydriles, car autrement on obtiendrait de l'acide bromophtalique.

Si on considère l'alizarine comme dérivant d'un double kétone de la façon suivante :

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}C^6H^2(HO)^2,$$

on devra représenter l'alizarine bromée par la formule :

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}C^6HBr(HO)^2.$$

Jusqu'à présent, nous n'avons pas réussi à introduire plus de 1 atome de brome dans la molécule de l'alizarine.

Comme agent de teinture, l'alizarine bromée présente les mêmes propriétés que l'alizarine pure, et les couleurs qu'elle donne paraissent être aussi solides. La teinte produite n'est cependant pas la même ; les rouges sont moins violets et les violets moins bleus que ceux que donne l'alizarine.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 20 juillet. — Note sur l'action de deux éléments de courant; par M. J. Bertrand.

— M. Bouley lit un document de la Société d'agriculture de Chalon-sur-Saône sur le Phylloxera. Voilà comment finit ce document :

« La Commission conseille la *surveillance* des vignes, l'*arrachage immédiat* et le *brûlage* des ceps reconnus malades, » absolument comme le rapport Dumas-Bouley.

Mais alors pourquoi avoir laissé voter un prix de 300,000 francs par le Corps législatif et accepter encore la présidence de la nouvelle Commission pour récompenser des moyens de guérison?

— Réponse à une critique de M. Garrigou contenue dans une note récente, intitulée : *Calcaire carbonifère des Pyrénées; marbres de Saint-Béat et du Mont;* par M. A. Leymerie.

— Sur l'efficacité de la méthode de submersion, comme moyen d'amendement de la vigne, en Crimée; par M. Boutin.

« Il existe en Crimée, sur la côte nord, une magnifique vallée, très-étendue et complétement plantée de vignes : c'est la vallée de Soudack, que j'ai été à même de visiter plusieurs fois pendant une période de dix années. Les propriétaires de cette vallée ont l'habitude d'inonder chaque hiver leurs vignobles; ils ont constaté que la submersion, loin de faire souffrir la vigne, produit un effet d'amendement qui en augmente la vigueur et la pousse. Pour inonder le terrain, ils emploient les eaux des montagnes qui dominent la vallée, utilisant les immenses réservoirs naturels qui s'y trouvent et dans lesquels se réunissent les eaux de pluie et celles qui proviennent de la fonte des neiges.

Cette méthode donne, en outre, à leurs vins des qualités que les vins de la côte méridionale ne possèdent pas. Les derniers sont très-alcooliques, ont généralement un goût de terroir très-prononcé et ressemblent beaucoup à nos vins du Midi, notamment à ceux des côtes de la Provence.

Je n'ai pas entendu dire que le Phylloxera ait jamais paru en Crimée : la submersion des vignes n'est donc pas employée comme moyen curatif, mais à titre d'amendement, et si je rappelle ce fait, qui m'est connu depuis vingt ans, c'est qu'il confirme l'opinion que la vigne est améliorée plutôt qu'affaiblie par une inondation artificielle durant l'hiver. »

— Emploi, contre le Phylloxera, des *résidus d'enfer* des moulins à huile; par M. Rousseau. Le traitement se compose des matières suivantes :

1° De l'eau dite *eau d'enfer* des moulins à huile, que l'on jette comme inutile par milliers d'hectolitres;

2° Du *résidu* ou limon de cette eau;

3° De la *pâte grasse* décantée de l'huile dite *huile d'enfer*, tenue en suspension sur cette eau (valeur : 2 fr. 50 à 3 francs le décalitre, quantité suffisante pour traiter cinq cents souches).

Ce mélange exhale une odeur très-forte, pénétrante et lente à s'évaporer.

Dans la Crau, à 7 kilomètres d'Arles, je possède une vigne plantée dans un terrain ingrat, médiocrement travaillé, sans engrais, enfin presque abandonnée depuis l'invasion de la maladie. La partie de cette vigne que j'ai traitée en 1873 offre en ce moment un aspect qu'on a comparé à une verte oasis. Je joins à cette note les deux procès-verbaux, en date des 18 et 20 juin 1874, qui constatent ces résultats.

— M. Ed. Martineau adresse, de Saint-Porchaire (Charente-Inférieure), l'indication, pour combattre le Phylloxera, d'un mélange de charbon de varechs et de sulfure de potassium.

— M. B. Cauvy adresse une dissertation concernant le point de vue sous lequel il convient de considérer la maladie de la vigne. — Un rapport sera fait dans la prochaine séance.

— Neuf autres personnes adressent des notes sur des moyens employés ou à employer contre le Phylloxera; le *Compte-rendu* ne fait que les mentionner.

— M. Alph. de Candolle, récemment nommé associé étranger de l'Académie, adresse ses remercîments.

— Le Ministre de l'instruction publique annonce à l'Académie qu'il a commandé à deux artistes différents, MM. J. Felon et Sollier, les bustes du docteur Nélalon et celui du docteur Roulin.

— Troisième note sur la conductibilité électrique des corps ligneux; par M. Du Moncel.

— Sur la stratification de la lumière électrique; par M. Neyreneuf.

— De la passivité du fer; par M. A. Renard. L'auteur détaille plusieurs expériences qu'il a faites sur le moyen de rendre le fer passif daus l'acide azotique.

— Action du chloroforme sur l'éther acétique sodé; par MM. A. Oppenhein et S. Pfaff. Note présentée par M. Wurtz. Ce travail a été exécuté au laboratoire de M. Hofmann.

— Sur les composés isomériques C^2H^4IBr. Note de M. C. Friedel, présentée par M. Wurtz.

— Sur un développement de chaleur produit par le contact du sulfate de soude avec l'eau; par M. de Coppet.

— Éthers du propylglycol normal; par M. E. Reboul.

— Expériences sur la génération de proto-organismes dans des milieux mis à l'abri des germes de l'air. Note de M. Onimus, présentée par M. Ch. Robin. — M. Onimus conclut de ses expériences très-rigoureusement exécutées que « des proto-organismes peuvent naître et se développer dans des liquides albuminoïdes mis à l'abri de l'air. »

— Indifférence dans la direction des racines adventives d'un cierge. Note de M. D. Clos.

— M. Martin de Brettes écrit qu'il a observé un bolide dans la soirée du 18 juillet. — A neuf heures quarante, j'aperçus un gros bolide enflammé, dont le diamètre apparent était à peu près celui de la Lune. Il décrivait une trajectoire apparente, dirigée très-sensiblement du nord-ouest au sud-est, et vers l'horizon avec lequel elle faisait un angle d'environ 45 degrés.

— Sur la composition du permanganate de potasse. Note de M. E.-J. Maumené, présentée par M. Wurtz. L'auteur a étudié à nouveau la composition de ce sel si usité aujourd'hui dans les laboratoires et confirme la formule déjà donnée Mn^2O^7KO.

— M. Wurtz présente le volume de l'*Association française* (Congrès tenu à Lyon), On sait qu'il a ouvert le Congrès de Lille le 20 août. Son magnifique discours, comme dit *La Nature*, commence comme un article de *feu* F. Papillon et finit comme un sermon de l'abbé Moigno. Quant à ce qu'il y a au milieu, c'est fort connu.

Séance du 27 juillet. — Action des rayons différemment réfrangibles sur l'iodure et le bromure d'argent; influence des matières colorantes; par M. Edm. Becquerel. — On sait que les rayons qui impressionnent les sels d'argent et les décomposent sont ceux qui proviennent de la région violette du spectre obtenu quand on fait passer la lumière à travers un prisme de verre. Ces rayons, dits *chimiques* à cause de leur action toute spéciale, sont ceux qui permettent aux images photographiques de se développer. Partout où le rayon a touché le sel d'argent, celui-ci est décomposé, et il se forme un dépôt brun qui dessine l'image.

M. Becquerel a repris de très-près l'étude de l'action des rayons lumineux sur le spectre, et il est parvenu à des résultats intéressants que l'on peut résumer ainsi : d'abord la couche sensible, iodure, chlorure d'argent, est impressionnée différemment, suivant l'action de la lumière. Si on fait agir la lumière une seconde fois, à court intervalle, la grandeur de la partie impressionnée augmente notablement. Ensuite, à gauche du spectre, la lumière produit un dépôt brun, une poudre noirâtre, comme le fait l'acide pyrogallique dont on se sert en photographie; au contraire, à droite du spectre, un dépôt d'argent blanc, comme on l'obtient quand on développe une épreuve photographique au moyen du sulfate de fer. Ces deux actions inverses sont évidemment très-remarquables.

Enfin M. Edmond Becquerel a examiné l'influence de la lumière sur du collodion renfermant en suspension de la matière colorante, de la coralline, du vert d'aniline et surtout de la chlorophylle. Il a constaté ainsi des différences d'absorption des rayons lumineux très-singulières, qui porteraient à croire que dans les plantes et les fleurs la couleur verte ou la

teinte des pétales n'est pas sans exercer un rôle important dans l'accroissement du végétal. Les divers rayons ne pénétreraient pas en même proportion à travers les fibres et il pourrait en résulter des actions chimiques très-différentes.

— M. Charles Deville, de retour de sa seconde tournée météorologique en Algérie, rend compte des installations qui sont arrêtées aujourd'hui. A la fin de l'année, dit-il, trente-trois stations seront en état de fonctionner.

— M. Le Verrier se montre très-satisfait de ce résultat, et annonce que les publications relatives aux grands mouvements de l'atmosphère vont reprendre à l'Observatoire à partir du 1er janvier 1875.

— Objections au procédé de l'arrachage des vignes pour la destruction du Phylloxera; indication d'un autre procédé. Lettre de M. Ch. Naudin. — Cette note n'est pas tendre pour la Commission du Phylloxera, et M. Bouley regrettera plus d'une fois de s'être laissé enfermer dans la Commission par M. Dumas, qui lui met ainsi sur le dos, en lui ayant fait rédiger lui-même le rapport, toutes les bourdes qu'il a acceptées de confiance de l'*illustre Secrétaire perpétuel*. Voici en substance ce que dit M. Naudin :

« 1° En proposant l'arrachage des vignes, on ne semble pas se rendre suffisamment compte de l'énormité de ce travail. C'est sur les dernières racines de la vigne, les plus jeunes et les plus succulentes, que le Phylloxera s'établit de préférence, et c'est là seulement qu'il peut vivre. Or, ces dernières radicelles sont le plus profondément enterrées et, pour les atteindre, il faudra fouir le sol au moins à 0m.60 de profondeur, et souvent même beaucoup plus bas. Un pareil travail équivaudrait au défoncement du terrain, et l'on sait ce que coûtent les défoncements. Si maintenant nous songeons que c'est par milliers d'hectares que s'évalue la surface des vignobles envahis, on voit d'emblée que ce seul travail engloutira des millions, et que, s'il est rendu obligatoire par une loi, ce sera contraindre les propriétaires à des sacrifices auxquels ils ne se résoudront qu'avec la plus grande répugnance, et demander à l'État des indemnités que notre budget, déjà obéré, ne comporte guère.

2° Cet arrachement ne servira à rien, car il est matériellement impossible que, même par le fouissement le plus minutieux du sol, on en extraye la totalité des racines phylloxérées. Ainsi que je l'ai dit tout à l'heure, ce sont les racines les plus jeunes qui sont le principal siége du mal, et comme elles sont en même temps les plus faibles, elles ne résisteront pas à la traction qu'on exercera sur les racines plus volumineuses et plus fortes; elles se briseront et resteront en terre avec les insectes qui s'y seront fixés. On répondra sans doute que ces insectes ne pourront pas vivre longtemps sur des racines que n'alimenteront plus les parties vertes de la plante; incontestablement, mais je fais observer qu'on peut obtenir ce résultat avec beaucoup moins de frais, ainsi que je le dirai tout à l'heure.

3° L'arrachage des vignes sera dangereux, car il pourra devenir et il deviendra même probablement un nouveau moyen de propagation pour le Phylloxera. En remuant un sol infesté, en ramenant à la surface la terre du fond des tranchées, on y amènera inévitablement un nombre incalculable de ces insectes. Tous ne périront pas, et il y en aura toujours, et en grande quantité, qui, en cheminant sur le sol, soit en s'attachant aux brindilles, aux herbes sèches ou aux feuilles de vignes tombées à terre, et que le vent poussera dans toutes les directions, finiront par atteindre les vignes restées saines jusque-là. A mon avis, c'est un danger qu'il ne faut point courir.

Arracher les vignes, c'est en définitive, conclut M. Naudin, faire à grands frais et rapidement la besogne à laquelle le Phylloxera travaille plus lentement et à meilleur compte. Aussi les prescriptions qu'il fera s'éloignent entièrement de celles qui ont été données par la Commission. Les voici :

N'arracher aucune vigne malade et se bien garder de fouiller le sol environnant. *Scier les ceps entre deux terres*, c'est-à-dire au niveau de la naissance des grosses racines ou un peu au-dessus, soit à 10 ou 15 centimètres de profondeur, et recouvrir de terre les souches amputées. Les ceps coupés doivent être brûlés sur place et leurs cendres répandues sur le terrain. Sans plus de retard, ensemencer le vignoble de quelque plante fourragère appropriée au climat et à la nature du sol, telle que lupin, trèfle, sainfoin, luzerne, etc., et couvrir cette

semence par un seul coup de herse qui ne ferait que gratter la surface de la terre tout en l'égalisant.

Ce mode de médicamentation dans lequel il n'est pas question d'insecticides, et qui ne sort pas des méthodes agricoles ordinaires, serait par lui-même très-peu coûteux et ne trouverait pas vraisemblablement grande opposition chez les cultivateurs.

M. Naudin pense qu'en très-peu de temps on viendrait ainsi à bout du Phylloxera. Cet insecte, réduit à sucer des racines déjà mourantes et qui ne seraient plus alimentées par une végétation aérienne, ne tarderait pas à périr d'inanition; il ne pourrait pas percer l'épaisse couche de terre plus ou moins durcie de la surface, et le pût-il, il rencontrerait dans le fourré des herbes fourragères un obstale insurmontable à sa marche.

Pour le moment, je ne vois pas, dit M. Naudin, d'autre manière d'attaquer le Phylloxera. Si j'osais me servir d'une expression triviale, je dirais qu'il faut le tenir enfermé sous terre et l'y laisser cuire dans son jus, en lui coupant les vivres. Je regarde comme illusoire tout emploi des insecticides, tant à cause de la manière de vivre de l'insecte qu'à cause de l'immense étendue de pays qu'il occupe.

— Rapport sur un Mémoire de M. Cauvy, concernant les moyens de préserver les vignes de l'invasion du Phylloxera, au nom d'une Commission; par M. Dumas, rapporteur. — L'auteur recommande avec une entière confiance l'emploi d'une couche de béton formant collerette autour du cep. On la soude sur un sol bien tassé, et avant la prise on la foule de façon à la creuser en cuvette. Lorsque le mortier est solide, on remplit cette cuvette de goudron de houille. Avec les ménagements convenables, pendant les labours et les façons, la vigne pourra conserver cet appareil préservatif de ciment pendant plusieurs années, et il suffira d'y verser de temps à autre de nouveau goudron.

Le Mémoire très-bien fait de M. Cauvy, professeur à l'École de pharmacie de Montpellier, sera inséré dans le *Recueil des savants étrangers*. Ce Mémoire traite surtout des moyens préventifs.

— Recherches sur les corps explosibles. Explosion de la poudre; par MM. Noble et F.-A. Abel. — Premier Mémoire. — Nous attendrons que tous les Mémoires aient paru dans le *Compte-rendu*.

— Note sur la quantité d'eau consommée par le froment pendant sa croissance; par M. Marié-Davy.

— M. Bouley dépose sur le bureau de l'Académie, au nom de M. Cézard, de Varennes en Argonne, un Mémoire sur le traitement des maladies charbonneuses de l'homme et des animaux par une méthode que l'auteur appelle *antivirulente*.

Le mode de traitement préconisé dans ce travail a été inspiré par les expériences dont M. Davaine a donné communication à l'Académie, en octobre 1873, sur les propriétés antivirulentes de certains agents chimiques. Un jeune homme, mégissier de son état, ayant fait venir des peaux de mouton de la Beauce, pays où le charbon règne communément, l'un de ses ouvriers contracta la pustule maligne, dont il fut guéri par la cautérisation faite à temps; et lui-même, peu de temps après ce premier accident, qui témoignait de l'état d'infection des peaux préparées dans son atelier, fut affecté d'un œdème charbonneux des paupières, maladie extrêmement redoutable, car tous les auteurs sont d'accord pour la considérer comme mortelle dans le plus grand nombre des cas. Heureusement pour ce malade que M. Cézard avait conservé le souvenir des résultats communiqués à l'Académie par M. Davaine. Il appela l'attention de médecins consultés sur les ressources que l'on pourrait demander aux injections directes, dans le tissu cellulaire œdématié, d'une solution de la substance que M. Davaine avait reconnue la plus efficace à détruire les propriétés virulentes dans un liquide charbonneux, c'est-à-dire de l'iode, dont la solution est active à $^1/_{12000}$. M. Cézard se mit en rapport avec M. Davaine par le télégraphe. Le traitement fut institué d'après ses indications, avec cette différence que M. Cézard prit sur lui, après avoir expérimenté sur lui-même l'injection d'une solution $^1/_{500}$, et en avoir reconnu l'innocuité au point de vue des effets locaux, de la substituer aux injections à $^1/_{4000}$ recommandée par M. Davaine.

Bref, ce malade guérit de cette maladie charbonneuse que l'expérience du passé démontre presque toujours incurable. Cette observation, dont M. Cézard a donné la relation très-dé-

taillée, a été pour lui l'occasion du travail sur le traitement des maladies charbonneuses qu'il soumet aujourd'hui au jugement de l'Académie.

— État actuel de l'invasion du Phylloxera dans les Charentes; par M. Maurice Girard.

— Beaucoup d'autres communications (nous en avons compté sept) sont relatées au *Compte-rendu.*

— M. le Ministre autorise l'Académie à prélever diverses sommes sur les reliquats de prix non décernés, pour les consacrer aux frais d'impression de ses publications.

— Indications données, en 1845, sur l'existence d'une mer ancienne en Algérie, dans la partie méridionale de l'Atlas, et sur la possibilité du rétablissement de cette mer; par M. Virlet d'Aoust.

— Sur la production, dans le même milieu et à la même température, des deux variétés de soufre octaédrique et prismatique; par M. Gernez. — On admet généralement que les variétés polymorphiques des corps ne peuvent prendre naissance que dans des conditions différentes de milieu ou de température. Pour le soufre en particulier, ses solutions dans la benzine ou dans le sulfure de carbone ont conduit à penser qu'on ne peut rencontrer, dans le même dissolvant, qu'à des températures différentes le soufre cristallisé en octaèdres droits à base rectangulaire et en prismes obliques symétriques : la forme octaédrique étant la forme stable aux basses températures, l'autre étant la forme stable aux températures élevées.

Cependant M. Gernez est parvenu à faire naître, à volonté, dans le même liquide et à la même température, soit l'une, soit l'autre des deux formes du soufre; il lui a suffi pour cela de faire intervenir l'influence d'un germe de l'une ou l'autre forme. On peut même amener cette double cristallisation dans la même solution sursaturée en faisant tomber à la fois d'un côté un germe octaédrique, de l'autre un germe prismatique. On voit se former au point de chute d'un côté une chaîne de cristaux octaédriques, de l'autre une chute de cristaux prismatiques.

— De l'action du bioxyde de cuivre sur l'éther; par M. Auguste Guérout. — L'auteur a étudié la réaction qui se passe lorsqu'on chauffe en vase clos, à une température de 280° C., de l'éther ordinaire avec du bioxyde de cuivre préparé par précipitation. Il a obtenu ainsi la réduction de l'oxyde tantôt à l'état de protoxyde, tantôt à l'état métallique, suivant que l'oxyde est ou non privé d'eau. Quant aux produits formés par l'oxydation de l'éther, ils se composent d'aldéhyde et d'acide acétique.

— Sur l'isotérébenthine. Note de M. J. Riban, présentée par M. Balard.

— Sur un dédoublement de la fibrine du sang, d'où dérive une substance analogue à l'albumine ordinaire; par M. Arm. Gautier. Note présentée par M. Wurtz. — On sait que la fibrine du sang, et spécialement celle que l'on retire du sang veineux, se dissout dans les solutions aqueuses de sel marin au dixième, pourvu qu'elle ne soit pas trop longtemps restée au contact de l'air qui l'oxyde. Cette solution salée présente quelques caractères qui avaient fait penser que la substance ainsi produite était intermédiaire à l'albumine et à la caséine. Comme la première, elle se coagule par la chaleur et les acides minéraux; comme la seconde, et contrairement à ce qui a lieu pour l'albumine ordinaire, elle se précipite par le sulfate de magnésie en poudre et par l'acide acétique étendu.

Je suis parvenu, par un moyen bien simple, à faire disparaître les réactions qui éloignaient cette substance de l'albumine, réactions qui tenaient à la présence du sel marin. Il suffit de soumettre longtemps à la dialyse la solution de fibrine salée, maintenue dans un bain froid, et mise à l'abri de toute putréfaction, grâce à une trace d'acide cyanhydrique. Dans ces conditions, on peut si bien priver la liqueur de son chlorure de sodium qu'elle louchit à peine par le nitrate d'argent. On la concentre alors rapidement en séparant l'eau par la distillation dans le vide, à une température de 45 degrés environ, et l'on obtient une solution neutre qui jouit de la plupart des propriétés de l'albumine ordinaire. Elle se coagule par la chaleur et les acides minéraux; elle est incoagulable par l'acide acétique étendu; elle se coagule par le sublimé corrosif comme l'albumine; mais, à l'inverse de cette dernière substance, elle ne donne de précipité ni par le sulfate de cuivre ni par le nitrate d'argent. Cette substance possède, du reste, identiquement la même composition centésimale de l'albumine pure telle

que l'a donnée l'analyse de M. Wurtz. Cette matière albuminoïde, dérivée de la fibrine, se coagule à 61 degrés et paraîtrait différer en ce point de l'albunine de l'œuf, qui se coagule en majeure partie vers 73 degrés.

M. Gautier a obtenu encore de la fibrine une autre substance qui se forme en même temps que la première par l'action du sel marin. Cette matière est incoagulable par la chaleur et l'acide acétique et précipitable par le molybdate acide d'ammoniaque.

— Sur la propriété antiputride de l'huile lourde de houille; par M. L. Dusart. — L'auteur conseille de jeter dans les fosses d'aisance, afin de prévenir la fermentation des matières fécales, 3 litres par mètre cube de cette huile dont le prix est de 8 à 10 francs par 100 kilogrammes. Des essais faits à la mairie du VIIIe arrondissement ont démontré la valeur de ce procédé.

M. Dusart conseille donc de verser dans chaque fosse, immédiatement après la vidange, cette dose de 3 millièmes d'huile lourde.

Une ordonnance du préfet de police devrait faire connaître la valeur de ce procédé et en ordonner l'emploi aux maisons spéciales de vidange et aux propriétaires.

— Nouveau procédé de fabrication des stucs ou plâtres dits *alunés;* par M. Ed. Landrin. — Nous publierons cette note *in extenso.*

— Sur la décomposition des matières albuminoïdes dans le vide. Note de MM. N. Gréhant et E. Modrzejewski, présentée par M. Cl. Bernard.

— Orage du 26 mai, à Vendôme (Loir-et-Cher); coups de foudre; projet d'un paratonnerre simplifié; par E. Nouel.

— Sur l'éthologie de la *Sacculina Carcini;* par M. A. Giard.

— Sur le développement des spermatozoïdes des décapodes brachyures; par M. P. Hallez.

— Sur l'origine des vents chauds des Alpes et la constitution physique du Sahara; par M. Ch. Grad.

— Sur un feldspath orthose vitreux des pouzzolanes de l'île Rachgoün (Algérie, province d'Oran); par M. Ch. Vilain.

— Sur la géologie et la paléontologie des formations d'estuaire de l'étage tertiaire supérieur aux environs d'Oran; par M. Bleicher.

— Sur les phosphates de chaux de Ciply, en Belgique. Note de M. Nivoit, présentée par M. Daubrée.

Séance du 3 août. — Double série de dessins représentant les trombes terrestres et les taches solaires, exécutés par M. Faye.

— Huitième Note sur le guano ; par M. E. Chevreul. — J'ai reconnu l'existence du phosphate ammoniaco de soude dans le guano sous plusieurs formes, mais sous deux principales. La première est à l'état de masses volumineuses et incolores, rappelant par leur limpidité le cristal de roche. La texture de ces masses est cristalline. Sous la seconde forme, elle est en octaèdres parfaitement incolores. Je ferai observer qu'il existe dans tous les guanos que j'ai examinés du sulfate de potasse qui m'a paru, dans la plupart des cas du moins, être à l'état de sel *double ammoniacal*, c'est-à-dire constituer le même sel que j'ai signalé en 1824 dans l'analyse du sol de la caverne de Kuyloch, que je fis à la demande de sir H. Davy et du docteur Buckland.

Mon travail sur le guano se prolonge bien plus que je ne l'avais présumé. La cause en est l'application que je fais à cette matière de la méthode des lavages successifs et aux petites quantités sur lesquelles j'ai opéré jusqu'ici. Ce que je cherche, c'est d'isoler chaque espèce de sel en ne recourant qu'à l'eau et à l'alcool.

Voici les sels dont j'ai reconnu l'existence dans les guanos que j'ai examinés :

1° Carbonate d'ammoniaque ;
2° Chlorhydrate d'ammoniaque ;
3° Phosphate de chaux ;
4° Oxalate de chaux ;
5° Urate de chaux ;
7° Avate de potasse ;

7°, 8° ou 9° Deux ou trois sels de potasse, dont l'acide est volatil et odorant comme l'acide phocénique et ses analogues.

Il existe certainement les sels doubles suivants :

1° Oxalate ammoniaco de potasse ;

2° Sulfate ammoniaco de potasse ;

3° Phosphate ammoniaco de soude ;

4° Phosphate ammoniaco de magnésie.

Je n'ose affirmer, quoi qu'on en ait dit et que je l'aie pensé, qu'il existe du phosphate ammoniaco de potasse. Je crains qu'on ait pris un mélange pour ce composé, etc., etc.

— Note sur une météorite tombée, le 20 mai 1874, en Turquie, à Virba, près Vidin ; par M. Daubrée.

— Note additionnelle sur la chute de météorites qui a eu lieu le 23 juillet 1872 dans le canton de Saint-Amand (Loir-et-Cher) ; par le même.

— Coup de siroco, éprouvé à Alger le 20 juin 1874, et suivi sur une grande partie de l'Algérie ; par Ch. Sainte-Claire Deville.

— Observations faites pendant les derniers jours de l'apparition de la comète Coggia ; par le Père Secchi.

— Indication d'une méthode pour établir les propriétés de l'éther ; par X. Kretz.

— Réponse à la Note présente de M. Houyvet, sur le projet de rétablissement d'une mer intérieure en Algérie ; par M. E. Boudaire.

— Mémoire sur les effets thermiques du magnétisme. Note de M. A. Cazin présentée par M. Jamin.

— Quatrième Note sur la conductibilité électrique des corps ligneux ; par Th. Du Moncel.

— De la passivité du fer ; par M. P. de Regnon. — D'une série d'expériences curieuses l'auteur croit pouvoir conclure ces deux points : 1° la plupart des causes qui produisent la passivité du fer peuvent se réduire à une force voltaïque portant l'oxygène sur le fer et le polarisant à la surface de ce métal ; 2° la plupart des causes qui détruisent la passivité du fer peuvent se réduire ou à une force voltaïque de sens contraire, ou à un courant dû à la polarisation de l'oxygène et par lequel elle s'épuise, ou enfin à une absorption du gaz polarisé par un corps avide d'oxygène.

— Sur quelques minéraux de bismuth et de tungstène de la mine de Meymac (Corrèze) ; par M. Ad. Carnot.

— Observations sur le développement des nerfs périphériques chez les larves de batraciens et de salamandres : fibres primitives, fibres secondaires ; par Ch. Rouget.

— Reproduction, par la photographie, de diverses cristallisations, telles qu'on les voit au microscope ; par M. J. Girard.

— Douze communications nouvelles sur des moyens pour combattre le phylloxera — Le *Compte-rendu* ne fait que les mentionner.

— M. Bouley lit une Note de M. Portier qui propose de semer de la graine de tabac au milieu des vignes. L'action des feuilles et des racines serait, dit-il, un remède souverain contre le phylloxera, et il se fonde, pour émettre cet avis, sur l'expérience qu'il a faite de l'efficacité de ce moyen pour débarrasser des plants d'artichauts des ravages d'un puceron spécial qui en détruisait les racines.

— M. Bouley est d'avis qu'on essaie, mais M. Rolland, qui tient à l'administration des tabacs, dit que le Gouvernement s'opposerait à de pareilles plantations ; M. Brongniart dit qu'on pourrait alors substituer d'autres plantations similaires, comme la jusquiame, par exemple.

— Note sur la stratification de la queue de la comète Coggia ; par M. Barthelemy.

— De l'isotérébenthène au point de vue physique. Note de M. J. Riban présentée par M. A. Wurtz.

— Constitution du propylène bromé ordinaire ; par M. E. Reboul. Note présentée également par M. A. Wurtz.

— Action de l'acide nitrique sur la paraffine ; produits divers qui en résultent ; par M. A.-G. Pouchet. — Nous publierons *in extenso* le Mémoire que nous a remis l'auteur.

— De l'action du chloral sur le sang. Note de MM. V. Feltz et E. Ritter. — Après avoir décrit l'action d'une solution de chloral, titrée au cinquième, injectée dans les veines d'un chien, laquelle solution amène la mort de l'animal dès que la dose dépasse 0gr.25 par kilogramme (poids de l'animal), les auteurs s'expriment ainsi : « Les altérations du sang sont profondes ; les globules, déformés, ont perdu leur élasticité ; le plasma présente une teinte rouge qui augmente de plus en plus. Le champ du microscope se recouvre rapidement de cristaux d'hémoglobine. L'altération du sang se traduit encore par l'analyse des gaz du sang faite aux diverses périodes de la chloralisation et par la capacité d'absorption de ce liquide pour l'oxygène avec lequel on l'agite. Sans insister sur ces divers points, nous nous contenterons de dire aujourd'hui que le sang artériel d'un chien, agité avec de l'oxygène, en dégagea 250 centimètres cubes pour 1,000 avant la chloralisation, et 175 seulement avant la mort.

— Observations au sujet des grêlons tombés à Toulouse pendant l'orage du 28 juillet 1874 ; par M. N. Joly. — « Les dimensions d'un grand nombre d'entre eux ne dépassaient pas le volume d'une noisette, d'une noix ou d'un œuf de pigeon ; mais plusieurs atteignaient la grosseur d'un œuf de poule ; d'autres formaient des agglomérations que je ne puis mieux comparer qu'à ces conglomérats pierreux désignés par les géologues sous le nom de *poudingues* ; ils n'avaient pas moins de 7 ou 8 centimètres dans le sens de leur longueur, sur 4 ou 5 de largeur, et leur poids dépassait encore, douze heures après leur chute, 50 à 60 grammes. Ces masses glacées se distinguent en ce qu'elles renferment dans leur intérieur, qui est transparent comme du cristal, des noyaux multiples opaques et d'un blanc laiteux, dont le volume égale ordinairement celui d'une cerise ou d'un gros pois. De nombreuses bulles d'air, des grains de sable plus nombreux encore et quelquefois des débris de végétaux s'observent à la surface ou dans l'intérieur de ces poudingues aériens ; mais j'y ai vainement cherché (ceci est dit pour M. Pasteur) des spores ou des germes empruntés à l'atmosphère. »

— Observation d'un bolide à Versailles, dans la soirée du 27 juillet, à huit heures cinquante ; par M. Martin de Brettes.

— Observation d'un bolide à Toulon, le 27 juillet, à huit heures quinze du soir ; par M. Lecourgeon.

— Réponse à M. Leymerie au sujet du calcaire carbonifère des Pyrénées et des marbres de Saint-Béat ; par M. Garrigou.

Séance du 10 août 1874. — Sur un nouveau Mémoire de M. Helmholtz ; par M. Bertrand.

— Études sur les graines fossiles trouvées à l'état silicifié dans le terrain houiller de Saint-Étienne ; par M. A. Brongniart.

— Sur l'isthme de Gabès et l'extrémité orientale de la dépression saharienne ; par M. Edm. Fuchs.

— Cinquième note sur la conductibilité des corps ligneux ; par M. Th. Du Moncel.

— Recherches sur les corps explosibles. Explosion de la poudre ; par MM. Noble et F.-A. Abel. (Deuxième mémoire.)

— État actuel de l'invasion du Phylloxera dans les Charentes ; par M. J. Gérabd. — Le mal progresse beaucoup. En trois semaines, les taches ont triplé d'étendue ; il y a des vignobles où tous les ceps sans exception sont phylloxérés et où le raisin des vignes les plus atteintes commence à se flétrir, etc., etc.

— Sur l'emploi des déchets de lin contre le Phylloxera ; par M. La Perre de Roo. — « J'ai employé avec le plus grand succès, durant plusieurs années, un remède d'une efficacité incontestable contre la vermine, en général, qui s'attaquait aux racines et aux feuilles de mes arbres fruitiers.

C'est une couche de déchets de lin, d'une épaisseur de 5 centimètres, que j'étends au pied de l'arbre, à une profondeur de 10 centimètres. J'arrose abondamment de jus de lin, c'est-à-dire de l'eau dans laquelle la récolte de lin ou la plante verte a séjourné pendant plusieurs semaines.

Ce jus pénètre jusqu'aux racines des arbres et détruit simultanément les vers blancs, les

vers de terre, les fourmis et *tout ce qui vient en contact avec lui;* et, si l'on s'en sert pour arroser la plante même, il détruit tous les insectes qu'il atteint. C'est au mois de juin que les fermiers belges font le rouissage du lin; et, lorsqu'ils le retirent de l'étang où il a séjourné, l'eau, devenue noire comme de l'encre, exhale une odeur fétide qui empoisonne l'atmosphère après avoir fait périr tous les poissons, *sans exception.*

Cette eau détruit toutes les variétés d'insectes. Ce remède a les immenses avantages : 1° de n'être aucunement nuisible à la plante; 2° d'être d'une application facile; 3° de se trouver en abondance dans plusieurs départements de la France et de ne rien coûter. »

— Vignes phylloxérées traitées par le sable; par M. L. Faucon. — Après avoir rappelé le succès que la submersion a eu pour ses vignes, M. L. Faucon confirme ce que M. Jules Lichtenstein, le savant et sympathique entomologiste du Midi, a signalé à l'attention de l'Académie sur un cas très-intéressant de guérison de vigne phylloxérée, par l'emploi de 80 à 100 litres de sable de rivière mis au pied de chaque souche malade, dans une excavation de 30 à 40 centimètres de profondeur sur 50 à 60 centimètres de diamètre. Le vignoble qui a été ainsi traité appartient à M. Sylvain Espitalier, et se trouve dans la Camargue, à une dizaine de kilomètres d'Arles.

M. Faucon fait ensuite observer que ce remède ne peut être employé que dans les terrains franchement sablonneux, et qu'on tomberait dans des dépenses inabordables, si on voulait rendre sablonneux les sols qui ne le sont pas de leur nature, et que si l'on se limitait à mettre le sable au pied des souches, on ne pourrait jamais empêcher le Phylloxera d'envahir les racines en dehors du petit espace ensablé.

Un très-grand nombre d'autres communications arrive de tous les côtés; le *Compte-rendu* n'insère que les noms des auteurs et renvoie le paquet de lettres à la commission.

— M. le Ministre de l'instruction publique appelle l'attention de l'Académie sur l'opportunité de la création d'un Observatoire d'astronomie physique dans les environs de Paris. — Encore des dépenses nouvelles au lieu de chercher des économies !

— Note sur la comète de Coggia; par MM. Wolf et Rayet.

— Observations de la même comète; par M. Baillaud.

— Observations de la comète de Borelli; par M. Wolf.

— Sur l'application de la dorure du verre à la construction des chambres claires; par M. G. Govi.

— Stratification de la lumière électrique; par M. Bidaud.

— Sur les charbons décolorants et leur production artificielle; par M. Melsens. — Le seul procédé qui permette de produire des charbons décolorants artificiels, se rapprochant du charbon d'os, consiste à imprégner des matières ligneuses de phosphate calcaire dissous dans l'acide chlorhydrique; on répartit ainsi les phosphates comme ils le sont dans la matière des os naturels ou d'une façon qui s'en rapproche; on calcine ensuite. La difficulté consiste à obtenir des produits d'une densité et d'une richesse minérale suffisantes et débarrassés de sels étrangers, car il faut laver les charbons obtenus à grande eau pour enlever le chlorure de calcium, si l'on part de coprolithes peu riches.

— Sur la constitution des argiles (deuxième Note); par M. Th. Schlœsing.

— Dosage du tannin; par MM. A. Muntz et Ramspacher. — Nous publierons cette note à part *in extenso.*

— Note relative à l'action de la muscarine (principe toxique de l'*Agaricus muscarius*) sur les sécrétions pancréatique, biliaire, urinaire; par M. J. L. Prévost, de Genève. — La muscarine produit une hypersécrétion du foie et du pancréas et diminue la sécrétion urinaire jusqu'à la supprimer presque complétement pendant un certain temps.

Ces phénomènes disparaissent sous l'influence de l'atropine.

L'atropine peut donc à cet égard, comme relativement aux autres phénomènes de l'empoisonnement par la muscarine, être considérée comme douée de propriétés antagonistes à la muscarine.

— Sur une disposition d'appareil permettant de recueillir l'iode qui se dégage pendant la fabrication du superphosphate de chaux par M. P. Thibault. — Nous publierons cette note à part *in extenso.*

— Sur l'éthérification du glycol; par M. Lorin.

— Sur un polymère solide de l'essence de térébenthine, le tétratérébenthène; par M. J. Riban.

— Sur les albumines du blanc d'œuf, à propos d'une réclamation de M. A. Gautier; par M. A. Béchamp. — La confusion continue de régner dans la question des albumines et les deux parrains commencent à se regarder mutuellement de travers.

— Sur les annélides du golfe de Marseille; par M. A. F. Marion.

— Sur les échinides qui vivent aux environs de Marseille; par M. V. Gauthier.

— Sur le pansement des plaies avec l'acide phénique (suivant le procédé du docteur Leister), et sur le développement des vibrioniens dans les plaies; par le docteur Demarquay. — Voici les conclusions de l'auteur :

1° Les modes opératoires ou de pansement employés dans les hôpitaux sont impuissants à prévenir ou à arrêter le développement des vibrions;

2° La présence d'un certain nombre de ces protozoaires dans des plaies bien soignées ne nuit nullement à la guérison de celles-ci.

— Analyse des divers morceaux de viande de bœuf, vendus couramment à la halle de Paris, en 1873; par M. Ch. Mène. — « Voici, dit l'auteur, comment les analyses ont été effectuées : d'abord on a séparé les os, puis choisi une certaine quantité de chair que l'on a découpée en un certain nombre de morceaux d'un poids égal et que l'on a soumis au traitement : 1° du sulfure de carbone pour enlever les matières grasses; 2° au bain-marie à 100 degrés pour doser l'humidité et l'eau de composition; 3° par l'eau froide (sur de la viande hachée), additionnée d'acide chlorhydrique, puis par l'ammoniaque pour en retirer l'albumine et la fibrine; 4° à l'incinération dans le moufle d'un fourneau à coupelle pour obtenir les sels minéraux; 5° par l'eau bouillante, pendant une heure, pour en extraire la gélatine; 6° et finalement pour en enlever le tissu cellulaire, les filaments et les nerfs. Une autre série d'analyses a été faite par la chaux sodée, l'oxyde de cuivre, etc., pour avoir l'azote, le carbone, l'hydrogène, etc., c'est-à-dire la composition élémentaire. Les divers nombres obtenus sont consignés dans le tableau ci-contre. (Suit un immense tableau que nous ne pouvons reproduire.)

Tous ces résultats montrent évidemment que la composition de la matière viande n'est pas la même dans toutes les parties d'un même animal, et que, par conséquent, il y a des portions qui sont plus ou moins riches en certains principes, mais que ne justifie pas toujours le prix de la vente au point de vue nutritif; tels sont : le filet, la cervelle, etc., etc. »

Nous allons extraire du tableau des vingt-quatre morceaux différents analysés par l'auteur, et qui ont tous un nom dans le commerce de la viande, tels que filet, faux filet, aloyau, paleron, culotte, tranche, gîte à la noix, etc., etc., les différences qu'ils présentent, suivant M. Mène, dans leur composition :

	Filet.	Faux filet.	Gîte à la noix.	Culotte.	Tranche.
	—	—	—	—	—
Eau	71.200	71.400	68.910	72.500	71.200
Matières grasses	9.860	9.600	4.160	5.160	3.100
Sels	0.750	2.006	0.900	1.013	1.510
Matières albumineuses	2.013	2.715	4.048	3.650	3.700
Nerfs, tendons, fibres, etc.	11.465	8.179	3.532	10.497	12.410
Matières gélatineuses; perte.	4.712	6.100	8.450	7.180	8.080

Composition au point de vue des principes élémentaires.

	Filet.	Faux filet.	Gîte à la noix.	Culotte.	Tranche.
	—	—	—	—	—
Azote	3.512	4.515	5.108	3.550	6.106
Carbone	22.565	21.741	22.472	19.132	19.612
Hydrogène	8.150	8.213	8.017	8.425	8.355
Sels	0.750	2.006	0.900	1.013	1.510
Oxygène; perte	65.023	63.525	63.563	68.080	64.417
Dans les cendres, acide phosphorique	0.000	0.210	0.300	0.195	0.000

Nous avons donné quelque étendue à l'exposé du travail de M. Mène, parce qu'il est nouveau

et que nous n'avons rien trouvé dans les ouvrages sur ce sujet. Nous regrettons que M. Mène n'ait pas cherché à expliquer ces différences très-grandes dans la composition élémentaire du tissu musculaire d'un morceau à l'autre, et pourquoi par exemple 3.512 d'azote dans le filet et 6.106 dans la tranche. Ni Berzelius, ni Thenard, ni Pelouze et Fremy, ni le *Dictionnaire de chimie* de Wurtz qui représente d'une manière assez complète ce qui a été fait un peu partout, ne donnent l'analyse du tissu musculaire, à moins que Boussingault n'ait publié aussi des analyses sur ce sujet, ce que nous ignorons.

Nous ne trouvons que dans les Leçons sur les aliments de Letheby, dont nous avons publié les quatre conférences dans le *Moniteur scientifique* (1 et 15 octobre 1869), des analyses du tissu musculaire; or, voici les nombres de Letheby qui s'éloignent beaucoup de ceux de M. Mène.

	Eau.	Albumine, etc.	Graisse.	Sels.	Azote pour 100.	Carbone pour 100.
	—	—	—	—	—	—
Bœuf maigre.....	72	19.3	3.6	5.1	19.3	3.6
— gras	51	14.8	29.8	4.4	14.8	29.8

M. Mène doit avoir opéré sur du bœuf maigre; or, pourquoi cette différence dans la composition élémentaire? M. Letheby annonce 19.3 d'azote contre 3.6 de carbone. M. Mène en moyenne 4.55 d'azote contre 21.10 de carbone. C'est exactement tout l'opposé.

Evidemment les analyses reposent sur des matières complétement différentes, ou bien il y a une erreur cachée dans les matières employées. Nous désirons que le travail de M. Mène, qui a dû lui prendre beaucoup de temps, soit répété et expliqué, et qu'il ne passe pas inaperçu.

Les faiseurs de livres, et ils sont nombreux aujourd'hui, ont l'habitude de grossir leurs volumes avec tout ce qu'ils trouvent au *Compte-rendu* sans jamais s'attacher à savoir si ce qu'ils reproduisent mérite confiance, et ils propagent ainsi l'erreur. Evidemment le journaliste ne peut faire un pareil travail, mais l'auteur d'un livre a ce devoir.

— Sur les écailles de la ligne latérale chez différents poissons percoïdes; par M. L. VAILLANT.

— De l'influence des forêts sur la quantité de pluie que reçoit une contrée; par MM. L. FAUTRAT et A. SARTIAUX. — Les questions relatives à l'influence des forêts sur l'hydrologie d'une contrée ont été fort agitées et fort discutées; sur ce point, les opinions les plus diverses ont été soutenues.

Tandis que des savants comme M. Becquerel affirment que les forêts augmentent la quantité d'eau que reçoit le sol, d'autres, comme M. le maréchal Vaillant, ont soutenu qu'elles la diminuent.

Quelques savants, tels que M. Mathieu, sous-directeur de l'École forestière de Nancy, ont cherché à réunir, par voie d'expériences directes, des documents capables, sinon de résoudre entièrement la question, au moins « d'en éclairer certaines parties et de réunir expérimentalement quelques-uns des matériaux nécessaires à la solution future. »

M. Mathieu a entrepris de « déterminer la quantité d'eau pluviale que reçoivent les sols de deux pays voisins et comparables, dont l'un est forestier et dont l'autre est agricole; de rechercher si, en raison du couvert des arbres qui interceptent l'eau pluviale, le sol des bois est aussi abondamment arrosé que celui des champs, etc. »

M. Mathieu est arrivé à cette conclusion que « les sols boisés reçoivent autant, et plus, d'eau pluviale que les terrains nus..... »

Ces expériences sont fort importantes; les résultats obtenus sont considérables et paraissent, avec les observations si remarquables de M. Becquerel, avoir décidé définitivement la question dans ce sens.

Cependant, pour les mettre à l'abri de l'objection qui pourrait être faite à ce mode d'expérimentation et qui résulte de la difficulté signalée par M. Mathieu de choisir deux pays voisins et comparables, nous avons entrepris, à un autre point de vue, des expériences qui viennent confirmer celles de ce savant expérimentateur, et si les observations qui se font chaque jour continuent à donner des résultats dans le même sens, on pourra affirmer que les forêts forment de vastes appareils de condensation et en conclure rigoureusement qu'il pleut davantage sur un terrain boisé que sur un sol découvert et cultivé.

— De l'âge et de la position des marbres blancs statuaires des Pyrénées et des Alpes apennines en Toscane; par M. H. Coquand.

— M. le général Morin présente le n° 23 du *Mémorial de l'officier du génie* et y signale avec beaucoup d'autres mémoires la suite et la fin du grand et important travail du capitaine Fritsch, sur les *dynamites*. Son travail constitue un traité complet des effets explosifs de ces substances si énergiques.

— M. Chevreul présente à l'Académie un ouvrage écrit en espagnol, par M. Vallhonesta y Vendrell, professeur à l'Université de Barcelone, sur le contraste des couleurs. — Voir plus loin la lettre que nous adresse ce savant.

Séance du 17 août — Théorie de la transmission de mouvement par câbles; par M. H. Resal.

— Etude sur les graines fossiles trouvées à l'état silicifié dans le terrain houiller de Saint-Etienne. Deuxième partie : Description des genres; par M. Ad. Brongniart.

— Sur le projet d'établissement d'une mer intérieure en Algérie; par M. E. Cosson. — L'auteur combat ce projet si chaudement appuyé par M. Lesseps et que l'on doit au capitaine d'état-major Rondaire. Il est loin de partager les brillantes espérances qu'on s'en est promis; il est, au contraire, conduit à poser des conclusions tout opposées. Voici suivant lui les dangers que présenterait la nouvelle mer, si elle devait jamais sortir du domaine de la discussion :

1° Submersion ou incrustation saline, dans une étendue impossible à prévoir, du Blad-el-Djerid et de l'Oued Rir;

2° Augmentation des éléments salins dans les eaux superficielles ou souterraines du Sahara oriental;

3° Changement climatérique possible dans la région, principal centre de la culture du dattier.

4° Probabilité de voir les caravanes du centre-Afrique continuer à se diriger vers le Maroc et la Tripolitaine au préjudice de l'Algérie.

M. Cosson ajoute qu'une source de richesses bien moins hypothétique pour le sud de l'Algérie que la mer Saharienne serait la multiplication des puits artésiens, etc., etc.

— M. H. Sainte-Claire Deville lit un rapport sur un mémoire de M. P.-A. Favre sur l'équivalence et la transformation des forces chimiques. L'ensemble des recherches du savant correspondant est résumé en quelques pages très-élogieuses et la Commission en propose l'insertion dans le *Recueil des savants étrangers*.

— Étude du réseau pentagonal dans l'Océan Pacifique; par M. Alexis Perrey.

— Observations sur le développement des nerfs périphériques chez les larves de Batraciens et de salamandre (suite); par M. Ch. Rouget.

— Des stations celtiques au point de vue géologique; par M. Eug. Robert.

— Réclamation de priorité, au sujet du principe de l'appareil photographique adopté par la Commission du passage de Vénus; par M. Laussedat. — M. Faye appuie avec chaleur cette réclamation. M. Dumas continue à s'excuser d'avoir omis dans son rapport les travaux de M. Laussedat. Cela provient, dit-il, d'un malentendu manifeste qui sera réparé. — C'est avec de pareils malentendus qu'on enterre bien des choses à l'Académie.

— M. Ch. Naudin réclame en faveur de M. Rejou le conseil de cultiver le tabac dans les vignobles atteints par le phylloxera. — On sait que dans une des dernières séances M. Portier avait fait cette proposition. — M. Naudin ajoute qu'il a écrit dans le *Journal d'agriculture pratique* un article sur cette question, où, à défaut du tabac, dont l'administration interdirait sans doute la culture, on pourrait le remplacer par d'autres solanées vireuses. Il propose aujourd'hui le chanvre, dont les propriétés insecticides ou insectifuges sont peut-être encore plus prononcées.

— M. Tronc signale les bons effets du tabac pour combattre le Phylloxera. — « Un propriétaire, planteur de tabac, qui habite Saint-Connat, bourg à 5 kilomètres de Lambesc, a planté, il y a dix ans, une vigne dont il a fumé une partie avec des débris de tabac, et une autre partie avec de la litière. La partie fumée avec du tabac n'a été atteinte que l'an dernier,

tandis que l'autre est morte depuis longtemps : d'où l'on serait tenté de conclure que le tabac peut préserver la vigne pendant huit ou dix ans. »

— M. Ch. Juge décrit une méthode de culture propre à combattre le Phylloxera. — Voici, dit-il, comment je distribue les engrais. Le fumier, ou les chiffons, etc., sont mis en couches sur le sol de la ferme; chaque couche est saupoudrée avec du sulfate de fer et du phosphate de chaux précipité; on arrose soit avec du purin, soit avec de l'eau. »

— Sur l'emploi de l'outil désigné sous les noms de *dame* ou *pilon*, pour combattre le Phylloxera et cultiver la vigne ; par M. Eug. Du Mesnil.

— M. A. Renaux envoie la recette d'un engrais insecticide. Voici sa composition sur 100 kilogrammes : 60 kilogrammes sulfate de fer ayant servi à l'épuration du gaz d'éclairage ; $20^k.6$ de chaux hydratée, épuisée par l'acide carbonique; $14^k.4$ de sulfate d'ammoniaque contenant 20 à 22 pour 100 d'azote, et 5 kilogrammes d'huiles lourdes de goudron. Ce mélange devrait être employé à petite dose, deux fois chaque année, en octobre et en mars, aux époques où l'on travaille la vigne. Il donne à la terre une odeur fétide, qui rend impossible le séjour d'un insecte quelconque. Il doit être appliqué profondément, afin de ne pas nuire à la végétation extérieure.

— M. G. Peyras indique l'emploi d'un insecticide contenant, pour 100 litres d'eau, 500 grammes de tannin en poudre, 500 grammes carbonate de soude et $1^k.5$ de chaux en poudre. 1 litre de ce liquide devrait être versé au pied de chaque cep dans une cuvette pratiquée autour du tronc ; on refermerait immédiatement l'ouverture.

— M. L. Pons indique un engrais formé de 300 grammes de chaux, 100 grammes de goudron et 200 grammes de sel. Chaque pied devrait recevoir environ 3 litres de cet engrais.

Enfin beaucoup d'autres adressent des conseils, que le *Compte-rendu* ne formule pas.

— M. Decharme adresse une nouvelle Note sur le mouvement *sous-horizontal* des liquides dans les tubes capillaires.

— M. J. Thoulet présente une traduction qu'il vient de faire paraître du *Manuel d'analyse qualitative et quantitative au chalumeau*, de M. H.-B. Cornwall, de New-York. M. Dunod, libraire, en est l'éditeur.

— Sur la comète de Goggia. Lettre de M. le docteur Heis, de Munster, à M. Faye.

— Sur certains groupes de surfaces algébriques ou transcendantes, définis par deux caractéristiques; par M. Fouret.

— Sur un procédé général d'analyse des rayons elliptiques. Note de M. Croullebois, présentée par M. Fizeau.

— Sur l'emploi de l'*helice aérienne*, comme moyen de mesurer l'intensité des courants voltaïques et le pouvoir mécanique des moteurs électro-magnétiques ; par M. W. de Fonvielle.

— Sur la constitution des Argiles : Kaolins; par M. Th. Schlœsing.

— Sur quelques minéraux de bismuth de Meymac (Corrèze). Troisième note de M. A. Carnot.

— Sur quelques appareils à distillation fractionnée. Note de MM. A. Henninger et J.-A. Le Bel, présentée par M. Wurtz.

— Second mémoire de M. A. Basarow. Sur les fluoxyborates.

— Sur l'enkystement du *Bucephalus haimeanus;* par M. A. Giard.

— Nature et dosage des principes sulfurés dans les sources minérales. Source Bayen, de Luchon ; par M. F. Garrigou.

OBSERVATIONS RELATIVES AU BLANCHIMENT DES TISSUS DE LAINE.

Par M. J. Persoz.

Consulté, il y a quelque temps, sur les causes diverses qui, dans l'industrie du blanchiment et de l'apprêt des tissus de laine, peuvent occasionner des accidents, même dans le cours d'une fabrication régulière et suivie avec soin, nous avons rassemblé dans une courte Note

un certain nombre d'observations qui nous semblent pouvoir trouver place dans le *Moniteur scientifique* et intéresseront peut-être quelques-uns de ses lecteurs.

Le sujet étant très-vaste et en même temps très-complexe, nous avons dû nous borner à l'examen de quelques points spéciaux d'une importance particulière, cherchant à éclairer l'ensemble de considérations plus générales. Indépendamment de l'influence des agents atmosphériques, nous aurons à étudier l'action réciproque des substances diverses qui, soit par la volonté du fabricant, soit par l'effet du hasard, se trouvent en présence dans la suite des opérations que l'on fait subir aux tissus de laine.

Nous devons remarquer tout d'abord, parmi les agents qui jouent un des principaux rôles dans cette fabrication, l'acide sulfureux. Ce corps, employé dans les ateliers à l'état gazeux et produit par la combustion du soufre dans des chambres en maçonnerie dites *chambres à soufrer*, a la propriété de blanchir un certain nombre de matières colorantes, et entre autres celles que contiennent, en quantité d'ailleurs très-petite, les fibres textiles déjà à peu près blanches naturellement.

La théorie de l'action de l'acide sulfureux sur les couleurs n'est pas encore complétement établie ; toutefois, il paraît certain aujourd'hui que, dans bien des cas, cet acide ne détruit pas les matières colorantes, mais s'unit simplement à elles pour former des combinaisons incolores. Cela explique comment, après avoir blanchi une rose par l'acide sulfureux, on peut lui faire reprendre sa couleur primitive en la plongeant dans de l'acide sulfurique étendu.

Un effet analogue semble se produire avec la laine. L'acide sulfureux ne blanchit cette fibre qu'à la condition de rester pour ainsi dire combiné avec sa matière colorante ; de telle sorte que si la laine subit ensuite un traitement quelconque un peu énergique, capable de lui enlever l'acide sulfureux qu'elle contient, par exemple par l'eau bouillante, par les alcalis, par les acides, elle perd, au moins en partie, la blancheur qu'on lui avait fait acquérir, pour revenir à sa teinte naturelle.

De là nécessité pour le fabricant, afin de conserver le *blanc sulfureux* sur un tissu de laine, de ne traiter ce tissu qu'avec les plus grandes précautions durant les opérations ultérieures de dégorgeage, de teinture et d'apprêt, sous peine de détruire en quelques instants un résultat péniblement obtenu. On ne saurait méconnaître dans ce fait une difficulté constante, qu'il est presque impossible d'ailleurs de surmonter d'une manière absolue. Aussi l'expérience a-t-elle montré qu'il faut renouveler deux et même trois fois l'opération du soufrage des pièces dans le cours d'un traitement.

L'usage s'est établi, et nous ne savons pour quel motif, de donner le premier soufrage avant le dégorgeage proprement dit. Sans vouloir discuter ici sur des méthodes, nous ne saurions nous empêcher de faire remarquer combien il nous semblerait plus rationnel de ne *soufrer* les pièces qu'après un dégorgeage parfait. Le travail en serait facilité et simplifié avantageusement.

Le gaz sulfureux humide et les solutions aqueuses d'acide sulfureux s'oxydent au contact de l'air, pour donner naissance à des proportions variables d'acide sulfurique. La réaction, bien qu'assez lente en général, se produit d'une façon pour ainsi dire inévitable, et les préparateurs des cours de chimie savent toutes les précautions qu'il faut prendre pour obtenir une solution d'acide sulfureux absolument exempte d'acide sulfurique.

Or, cette transformation qui s'effectue d'une manière lente au sein d'une solution aqueuse renfermée dans un flacon où l'air a peu d'accès, doit nécessairement se produire d'une façon beaucoup plus rapide, au sortir des chambres à soufrer, dans les pores d'un tissu de laine qui offrent des surfaces de contact considérables entre l'acide sulfureux et l'oxygène atmosphérique.

Un tel phénomène ne semble pas présenter en lui-même de sérieux inconvénients. Cependant, que savons-nous de précis sur ses effets? N'y a-t-il pas lieu de craindre qu'il détermine tout au moins une certaine inégalité dans les aptitudes des différentes parties du tissu, selon que ces parties auront été exposées plus ou moins à l'action de l'air ? Il peut arriver en effet que les faibles quantités d'acide sulfurique formé sur ces parties réagissent à l'avance sur le reste d'encollage et autres impuretés que renferme le tissu et le prédisposent d'une façon particulière à l'égard des agents ultérieurement employés.

Nous ferons remarquer, à cette occasion, que l'état de l'atmosphère doit être pour beaucoup dans la plus ou moins grande rapidité avec laquelle l'acide sulfureux se transforme en acide sulfurique, et qu'il y aura de notables différences dans l'intensité de ce phénomène, suivant que l'air sera plus ou moins chargé d'ozone, comme dans les temps d'orages, et plus ou moins chaud.

La lumière elle-même n'est sans doute pas exempte de quelque influence dans cette circonstance, mais nous ne saurions présenter à cet égard que de simples présomptions.

En parlant de l'acide sulfureux, nous signalerons aussi l'action qu'il exerce sur les couleurs d'aniline, dont quelques-unes, employées en petite quantité, seules ou mélangées, peuvent servir à réaliser les différents tons de blanc réclamés par la consommation ; car il ne faut pas oublier que cet acide doit se trouver forcément en contact avec les couleurs sur le tissu, soit dans les bains, soit dans les chambres à soufrer.

Lorsque, pour étudier cette action, on ajoute à froid de l'acide sulfureux à des solutions aqueuses très-étendues des diverses couleurs d'aniline, on observe les résultats suivants :

Le bleu de Lyon (bleu d'aniline soluble dans l'alcool) ne change pas ; le bleu Nicholson (bleu alcalin soluble dans l'eau) fonce en couleur ; le violet de fuchsine (ancien violet impérial) résiste, mais devient beaucoup moins rouge ; le violet de Paris bleuit d'abord, puis se décolore au bout de quelques instants ; le rouge d'aniline se décolore aussi au bout de quelques instants.

On peut conclure de là que le choix des couleurs destinées à teindre le blanc n'est pas chose indifférente et qu'il est bon d'y porter une grande attention.

On rejettera tout d'abord les deux dernières et on choisira parmi les trois premières celles qui se fixent le plus également et avec le plus de solidité à une température peu élevée. L'expérience montre que c'est le bleu de Lyon et le violet de fuchsine qui remplissent le mieux ces conditions. On choisira donc ces produits de préférence.

Dans l'industrie qui nous occupe, l'eau est encore un élément qui joue un rôle considérable. Par exemple, le grand nombre de substances que l'eau de Seine contient et aussi la variation de sa composition en font un des agents les moins constants et quelquefois des plus dangereux, surtout dans le voisinage et au-dessous d'une grande ville comme Paris. Non-seulement il faut compter sur les matières salines que ce fleuve peut contenir naturellement, mais encore sur les impuretés de tout genre, organiques ou inorganiques, déversées par les égouts et par les fabriques qui l'avoisinent.

Enfin, il est certain que les pluies, la sécheresse, la plus ou moins forte chaleur et les saisons en général exercent une influence sur sa composition.

La filtration est insuffisante pour purifier une eau semblable et, pour se mettre à l'abri de tout accident de ce côté, il serait désirable qu'on eût l'espace nécessaire pour s'en approvisionner à l'avance et la corriger chimiquement.

Où les effets de l'eau sont le plus à craindre, c'est dans les opérations du dégorgeage et du savonnage. Car les différents sels de chaux et de magnésie qu'elle tient en dissolution ont la propriété de décomposer le savon alcalin soluble employé, pour donner naissance à des savons insolubles pâteux ou grumeleux, qui s'attachent souvent au tissu avec une extrême ténacité et produisent ultérieurement des taches plus ou moins apparentes. Un traitement spécial permettrait d'enlever ces savons de l'étoffe, mais il n'est pas possible d'y procéder pour un simple dépôt local dont on ignore le plus souvent l'existence.

Cet effet fâcheux peut se produire non-seulement dans les barques où s'accomplit le dégorgeage, mais encore ultérieurement, lorsque la pièce, encore imprégnée d'eau savonneuse, est soumise à l'action de la *rivière anglaise* pour être parfaitement rincée.

Lorsque de semblables accidents arrivent, on ne s'en aperçoit qu'à la fin du traitement, non-seulement à des taches, mais encore à une odeur de graisse plus ou moins prononcée qui persiste sur le tissu aux endroits correspondants.

Tout ce qui précède montre qu'il resterait encore beaucoup d'améliorations à introduire dans les usages industriels de l'eau.

L'encollage de la chaîne du tissu peut donner lieu aussi à bien des difficultés. Généralement, cet encollage n'est que de la gélatine. Or, il arrive souvent qu'au tissage on l'a appli-

quée d'une façon inégale ou à des degrés de consistance différents, de sorte qu'elle ne s'enlève pas aussi bien partout par les bains de *trempage* ou de *fixage*. Souvent aussi cette gélatine est très-impure et contient, outre des matières calcaires, des composés plombifères. Ces dernières impuretés résultent soit du sulfate de plomb qu'on emploie quelquefois au lieu d'alun pour l'éclaircir, soit du mastic au minium que l'on interpose entre les brides des tuyaux de vapeur et qui est entraîné par cette vapeur.

La présence des composés plombifères dans l'encollage peut occasionner, lors des opérations de soufrage, de dégorgeage et même d'apprêt, des accidents funestes qu'on ne saurait prévenir.

D'autres encollages sont également préjudiciables. Ainsi, il arrive parfois que la chaîne a été enduite d'un parement à base de fécule ou de farine additionnée d'un peu de glycérine pour conserver la souplesse voulue. De tels encollages sont d'un dégorgeage beaucoup plus difficile que ceux à la gélatine. Ils se gonflent et s'épaississent sous l'influence du carbonate de soude et ne s'enlèvent bien qu'à une température voisine de l'ébullition.

On rencontre quelquefois aussi dans la chaîne des tissus de laine de la paraffine qui a servi à cirer en quelque sorte le fil. La présence de ce corps est des plus fâcheuses; en effet, ainsi que l'indique l'étymologie de son nom, il a des affinités chimiques si faibles qu'on ne saurait le faire disparaître par les méthodes de dégorgeage ordinaires. L'eau chaude pourrait bien l'amener à l'état de fusion et en séparer ainsi mécaniquement une grande partie qui viendrait nager à la surface du bain, mais on ne voit pas de moyen pratique et peu dispendieux de l'enlever en totalité. Il ne s'oppose pas d'ailleurs à l'effet des diverses opérations suivies, mais produit plus tard sur le tissu de grandes plaques d'un ton un peu différent du reste.

Enfin, on affirme que certains tisseurs en chambre ont l'habitude, lorsque les fils de chaîne tendus sur le métier leur paraissent devenir trop raides ou cassants par suite d'une grande sécheresse, d'humecter ces fils avec du lait qu'ils lancent avec la bouche sous forme pulvérulente.

Que penser des effets désastreux que peuvent occasionner dans cette industrie des pratiques semblables?

Parlerons-nous des accidents variés qui ont pu survenir pendant le tissage, par suite de la négligence ou de l'incurie des ouvriers? des tissus tachés de graisse ou d'huile d'éclairage; des tissus enfumés, marqués à la sanguine ou à l'indigo? et, au milieu de tant de causes défavorables, ne faut-il pas tenir compte aussi de ce qui a pu rester des corps gras servant à l'ensimage de la laine avant la filature?

La réussite d'un traitement n'est donc jamais absolument certaine et jusqu'au bout peut être mise en question, puisqu'on ignore souvent sur quelles matières on a à opérer, et qu'il faut toujours compter avec l'imprévu.

Il est presque superflu de rappeler que de très-faibles variations dans la durée d'une opération ou dans la température des bains produisent dans les résultats des différences manifestes. Par exemple, chacun sait qu'on est obligé de consacrer des heures entières au refroidissement des pièces enroulées à chaud lors du *fixage*, sous peine de voir leurs dimensions s'altérer d'une manière sensible et leur aspect se modifier

L'expérience a démontré, d'autre part, que lorsque les pièces sont mises sur *roules*, il faut éviter avec grand soin de les superposer; autrement, elles se trouveraient barrées dans la largeur, les barres ainsi formées n'apparaissant que plus tard. Il faut donc que ces espèces de bobines soient isolées, placées debout sur leur axe, et qu'on les retourne bout à bout de temps en temps, pour éviter encore un nouvel accident. Si, en effet, l'eau venait à s'amasser vers la même lisière, on aurait infailliblement des taches.

Nous n'en finirions pas si, passant à l'examen de chaque opération en détail, nous voulions énumérer toutes les causes d'insuccès qui se présentent. Pour abréger, nous avons supposé déjà que tous les produits employés, acide sulfurique, soude, savons, matières colorantes, etc., étaient d'une pureté suffisante pour n'occasionner par eux-mêmes aucun inconvénient; mais ce n'est malheureusement pas toujours vrai.

En terminant, nous croyons utile de faire ressortir ici ce fait, que des influences souvent

inappréciables dans le traitement de tissus de laine destinés à une teinture ordinaire en couleur, deviennent très-sensibles quand il s'agit de produire des teintes aussi délicates que des blancs, et, en dernière analyse, nous arrivons à la conclusion suivante : c'est que, même après avoir pris tous les soins indiqués par la plus sage prévoyance, on est exposé à chaque instant dans cette fabrication à éprouver des échecs sérieux provenant soit des eaux, soit des produits qui se rencontrent sur le tissu, soit même des conditions de l'atmosphère.

FIXATION DES MORDANTS DE FER ET D'ALUMINE.

Suite et fin. — Voir *Moniteur scientifique*, numéros de mai, juin et juillet 1874.

DU VAPORISAGE.

Dans la 391e livraison du *Moniteur scientifique*, p. 650 et suivantes, en étudiant l'oxydation des mordants de fer et d'alumine, j'ai parlé du rôle que joue l'humidité lorsqu'on fixe les couleurs sur les tissus de coton par le vaporisage ; il me reste à entretenir mes jeunes lecteurs des appareils à vaporiser ; je dis mes jeunes lecteurs parce que c'est principalement à ceux auxquels l'expérience manque que je m'adresse, n'ayant pas la prétention d'instruire les praticiens de mon âge en disant ce qu'ils savent depuis longtemps.

Il y a trois manières principales de vaporiser :

1° Le système à haute pression.

2° Celui à pression moyenne.

3° Le vaporisage à basse pression, en faisant bouillir l'eau dans le fond de la cuve.

Le procédé à haute pression au moyen de la colonne est celui qui a été employé le premier dès le début de la fabrication par vaporisage ; il est généralement abandonné.

Le système à haute pression, imaginé par MM. André Kœchlin et Comp., depuis peu d'années, utilise toute la vapeur et présente, sous ce rapport, de l'économie.

Il est composé d'une chaudière cylindrique en tôle de fer ; la longueur de l'appareil est de $3^m.730$ sur $2^m.500$ de diamètre ; la vapeur entre par un robinet d'admisssion en bronze de $0^m.050$ d'ouverture.

La solidité de sa construction est en rapport avec la pression de la vapeur, qui est de 3 atmosphères $^1/_2$ dans l'intérieur de l'appareil.

Lorsqu'on vaporise les couleurs à l'extrait de garance et à l'alizarine, avec cette énorme pression, la matière colorante se volatilise et rougit les parties blanches du tissu.

Un pareil vaporisage n'est bon que pour les tissus très-épais, comme les moleskines ; il ne faudrait pas se hasarder d'y vaporiser les couleurs acides qu'on réussit par le vaporisage à basse pression ; je crois qu'on risquerait fort de brûler les pièces.

Le second système, qu'on emploie généralement en Angleterre, consiste en une armoire en tôle de fer, en certains pays en bois, fortement construite et munie d'une porte en fonte.

On y met les tissus de deux manières : il y a des fabriques qui les enroulent et les mettent dans des sacs qu'ils pendent au moyen de crochets ou de lattes, en formant deux étages de pièces ; d'autres enroulent les pièces, ainsi que cela se fait par la méthode à poches tournantes, dont nous parlerons tout à l'heure ; d'autres enfin les pendent en les pliant et les attachant par des ficelles aux crochets du cadre d'un chariot qu'ils introduisent dans l'armoire.

La pression de la vapeur dans l'intérieur de l'armoire est de $^1/_2$ à 1 atmosphère ; elle sort du fond de la caisse par un tuyau percé de trous ; le haut de la cuve est recouvert de toile d'emballage ; l'eau condensée sort par un robinet qui se trouve dans le bas de l'armoire.

Les Anglais se servent rarement de doubliers.

Cette méthode est bonne pour le vaporisage de l'ancien article vapeur (couleurs aux bois), fabriqué en si grandes quantités par les Anglais, que tous les pays du monde, excepté la France, en ont été inondés.

Le vaporisage anglais, excellent pour les genres vapeur qui se faisaient avant la découverte de l'extrait de garance et de l'alizarine, est loin de valoir la méthode employée en France surtout pour les couleurs à l'alizarine, qui sont devenues aujourd'hui la boussole de l'impression, le point de départ de tous ses efforts, et ne demandant que très-peu de pression pour donner les meilleurs résultats; ce qui explique, je crois, pourquoi les Anglais, avec leur manière de vaporiser, ne sont pas encore arrivés à notre perfection.

Pour la laine, la soie et les tissus mélangés, le vaporisage français est également préférable.

Voici la description de l'appareil dit *à poches tournantes*, employé en France, y compris l'Alsace (Voyez la planche) :

La vapeur du générateur est de 5 atmosphères $^1/_2$; celle du condensateur de 4 $^1/_2$.

Le tuyau d'admission est muni d'un manomètre et de disques qui permettent de régler la vapeur. On adapte, à l'extérieur de la cuve à vaporiser, un cadran pour indiquer la pression.

A Cuve à vaporiser, en bois ou en briques recouvertes de ciment, de 2 mètres de hauteur; la largeur suivant les tissus.
B Rouleaux en cuivre garnis de drap.
C Double fond garni de toile d'emballage.
D Ouverture pour donner passage au tourillon B.
E Plaque de zinc servant à boucher les ouvertures qui donnent passage à la vapeur.
F Trinquet en bois dont deux des bras sont en coulisse dans l'arbre du centre.
G Chemise de toile d'emballage, doublée en calicot, s'adaptant au trinquet de l'enrouloir.
H Trinquet sur lequel sont placés la chemise, puis le tissu à vaporiser, et ensuite une toile d'emballage pour couvrir le tissu.
I Trinquet dont les deux bras sont fermés.
J Tuyau de vapeur, percé de petits trous pour donner passage à la vapeur dans l'intérieur de la cuve.
L Tissu placé dans la cuve comme il doit être.

Les pièces sont enroulées avec les doubliers.

Pour les genres avec orange de chrome, on se sert de doubliers préparés en acétate de plomb.

Pour les couleurs acides, on prépare les doubliers en les foulardant dans le bain suivant :

Eau.....	10 litres.
Craie.....	$0^k,500$
Léiocome.....	$0^k,750$

Il faut 10 litres de bain ci-dessus par doublier.

Après ce passage au foulard, on sèche les doubliers au cylindre à sécher.

Les vieux doubliers ne reçoivent qu'un seul passage au foulard.

Les doubliers neufs, qui n'ont pas encore servi, sont foulardés deux fois.

Pour les couleurs alizarine ou à l'extrait de garance, on commence le vaporisage en donnant une vapeur graduée, à basse pression, en montant de demi-heure en demi-heure, ou mieux de vingt minutes en vingt minutes, en deux heures, jusqu'au $^5/_{10}$ d'atmosphère.

On vaporise les couleurs faux teint sans doubliers.

Lorsque les doubliers sont sales, de manière à compromettre le blanc des pièces, on les lave dans de l'eau bouillante; essorer et sécher.

On emploie aussi des doubliers canevas qui laissent mieux traverser la vapeur; ils ne servent qu'une fois, après quoi il faut les laver et les sécher aux chambres chaudes.

Après le vaporisage, on donne aux pièces le traitement que nécessitent les genres de fabrication et les couleurs.

Pour les rouges alizarine avec orange et noir d'aniline, on passe les pièces en sulfate de soude, bichromate de potasse et craie. Lavage, deux savons et un chlorage à la vapeur.

Pour les puces alizarine, passer en sulfate de soude, bichromate de potasse et craie. Laver et deux ou trois passages en savon; laver, séchage à l'étente. Chlorage à la vapeur et au besoin à la râcle.

Pour les violets, passage en silicate de soude. Lavage au traquet et savon.

Pour les rouges et roses, passer en silicate de soude. Lavage et un ou deux passages en savon. Dans le cas où les roses seraient sales, on peut les aviver en nitromuriate d'étain comme les rouges et roses obtenus par teinture.

Pour le noir d'aniline pour fonds et dessins très-chargés, passage en dissolution de bichromate de potasse à 6° Baumé, à une température de 60° centigrades; lavage au traquet et passage à 60° centigrades en eau chaude alcaline, en prenant 1 kilogramme de sel de soude pour 6 pièces de 100 mètres. Puis on donne deux savons et un passage en chlorure de chaux faible, à une température de 40° centigrades.

Pour empêcher le noir de verdir, on donne un dernier passage en eau de chaux claire et bouillante.

Dans le prochain numéro, je continuerai de parler des nombreuses applications en teinture et en impression de l'indigo.

Je ne pense pas que mes collègues me trouveront indiscret en reproduisant ce qu'ils ont bien voulu me communiquer à ce sujet; d'autant plus qu'ils ne craignent pas de faire connaître, depuis bien des années, par les *Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse*, les progrès incessants qu'ils font dans toutes les branches de l'industrie et surtout en impression.

A ce propos, je dirai que la Société industrielle de Rouen, quoique née d'hier, suit activement, et avec succès, les brisées de sa sœur de Mulhouse; déjà ses travaux sont nombreux et intéressants; l'industrie qui en profite doit l'en féliciter, car elle aussi est large dans ses publications, à en juger par les *Bulletins* parus. A. Schultz.

—

Errata.

Page 650, ligne 13, *lisez* : par, *au lieu de* : pour.
— 657, — 21, *lisez* : en une, *au lieu de* : une.
— 660, — 18, *lisez* : dégradent, *au lieu de* : dégradant.
— 663, — 31, *lisez* : eau : 1000 litres, *au lieu de* : eau : 100 litres.
— 664, vers la fin de la page, *lisez* : sumac : 120 grammes, *au lieu de* : savon : 120 grammes.

ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE SUR LA PARAFFINE.

PRODUITS DIVERS QUI EN RÉSULTENT.

Par M. A.-Gabriel Pouchet (1),
Chimiste, attaché à l'usine de la Compagnie Saint-Gobain, à Marennes.

Soumise à l'action de l'acide nitrique fumant, à 47° Baumé, ou d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant, la paraffine s'oxyde et se transforme en un liquide huileux, légèrement coloré en vert jaunâtre, que M. P. Champion a nommé *acide paraffinique*, et auquel il attribue la formule $C^{26}H^{26}AzO^{10}$.

La production de ce corps est fort longue.

Un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique en parties égales attaque plus rapidement que l'acide nitrique seul, mais il a l'inconvénient de détruire une partie des composés formés pendant l'action.

L'acide azotique fumant, chauffé à 130 degrés sous pression avec de la paraffine, l'attaque facilement et donne naissance aux mêmes produits.

L'attaque est complète à la pression ordinaire au bout de soixante-douze heures.

Cette action est très-complexe et donne naissance à une grande quantité de produits qui diffèrent suivant la durée de la réaction et la proportion des acides employés.

---

(1) L'auteur de cet article vient de monter à Paris, 13, passage Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie (au 1er), un laboratoire pour les analyses et essais industriels. Ce laboratoire, au centre du commerce de la droguerie, nous paraît devoir rendre des services à beaucoup de nos abonnés, et comme M. Pouchet est associé à M. A. Ferent, essayeur du commerce pour les métaux, leurs laboratoires réunis ne peuvent que réussir et nous n'hésitons pas à les recommander. Dr Q.

Si l'on chauffe de 100 à 110 seulement pendant quarante-huit heures, la paraffine ne paraît pas avoir beaucoup changé d'aspect; elle est seulement un peu colorée en jaune.

A mesure que le temps de l'attaque se prolonge, la paraffine se colore un peu plus et prend une consistance de plus en plus molle, pour arriver à l'état huileux.

Au bout de soixante-douze heures d'attaque, elle est devenue d'une consistance de beurre mou et dégage l'odeur des différents alcools de la série grasse.

Dans l'action d'un mélange de 8 parties d'acide sulfurique à 66°, 8 parties d'acide nitrique à 45° Baumé, et 1 partie de paraffine, action excessivement énergique à la température de 100 à 110, cette odeur d'alcool est beaucoup plus accentuée; il se dégage même des carbures d'hydrogène formés par la déshydratation de ces alcools sous l'influence de la plus forte proportion d'acide sulfurique employé, et, au bout de deux heures, la réaction est terminée. Si l'on continue à chauffer, il se dégage de l'acide sulfureux et la masse se charbonne.

De quelque façon que l'on ait effectué l'attaque, pourvu que l'on ait eu soin de ne pas dépasser 110 degrés, lorsqu'on s'arrête au moment où la paraffine a pris une consistance butyreuse, les produits formés sont sensiblement les mêmes.

Ces produits se divisent en deux parties :

1° Composés solubles dans les eaux-mères et les eaux de lavage;

2° Composés insolubles.

1°

Les composés solubles dans les eaux-mères et les eaux de lavage sont formés par la série des acides gras qui prennent naissance dans l'oxydation des graisses par l'acide nitrique.

L'acide caproïque domine; viennent ensuite les acides caprique, caprylique, butyrique, etc. : ces acides se retrouvent surtout dans les eaux de lavage, accompagnés d'acides subérique, valérianique, oénanthylique, etc., en proportion plus ou moins grande.

Les eaux-mères acides séparées des eaux de lavage et évaporées à une très-douce chaleur laissent cristalliser une quantité assez considérable d'acide subérique et une très-faible quantité d'un acide particulier soluble dans l'eau, déliquescent, cristallisant en masses radiées offrant au microscope l'aspect de barbes de plumes, et dont le sel de baryte est insoluble dans l'eau.

Cet acide se produisant en très-petite quantité, l'étude n'a pas pu en être faite d'une manière complète.

La partie incristallisable des eaux-mères se compose de dérivés nitrés des acides gras volatils, parmi lesquels les acides nitrocaprylique et nitrocaprique paraissent dominer.

On peut les séparer au moyen de leur sel de baryte, qui est visqueux et insoluble dans l'eau des acides nitropropionique et nitrovalérianique, dont les sels de baryte sont solubles, mais incristallisables.

Ces acides se présentent sous l'aspect de gouttes huileuses, épaisses, plus ou moins colorées en rouge jaunâtre, insolubles dans l'eau et se décomposant avec dégagement de vapeurs nitreuses au contact de la chaleur.

Les acides succinique, adipique et pimélique paraissent exister également, bien qu'en petite quantité, dans les eaux-mères.

Lorsque l'attaque de la paraffine a été opérée avec l'acide nitro-sulfurique, les eaux-mères se charbonnent par l'évaporation et laissent dégager un mélange d'acide sulfureux et de vapeurs des acides gras et de leurs produits de décomposition. On peut isoler seulement l'acide subérique et l'acide particulier dont j'ai parlé plus haut.

2°

Le produit insoluble dans l'eau et débarrassé par des lavages réitérés de l'acide qui le rend impur est celui sur lequel j'ai porté tout particulièrement mon attention.

Je l'ai trouvé composé d'un acide gras, nouveau, auquel je donne le nom d'*acide paraffinique*, et qui est maintenu en émulsion, sinon en solution, par les acides gras volatils et leurs dérivés nitrés.

L'essai suivant vient démontrer l'exactitude de ce fait :

Si l'on opère la saturation par la potasse du produit brut dans une cornue à laquelle est

adapté un matras, et qu'on pousse la distillation jusqu'à saponification complète des acides gras, on recueille dans le récipient une eau possédant une forte odeur d'alcools de la série grasse, notamment d'alcool caprylique, ce qui tendrait à faire supposer la présence dans le produit brut du caprylate caprylique, ou de l'alcool caprylique libre.

Le contenu de la cornue se divise en deux couches.

La couche supérieure est formée par le sel alcalin de l'acide paraffinique, et doit, si l'opération a été conduite comme je l'indique, être complétement solide et d'une consistance de savon. La couche inférieure est gélatineuse et formée des sels alcalins des dérivés nitrés des acides gras, ainsi que d'une petite quantité de sels d'acides gras volatils que les lavages à l'eau n'ont pas pu enlever.

La couche inférieure, décomposée par l'acide sulfurique étendu, abandonne ces divers acides qui viennent nager à la surface de la solution sous forme de gouttelettes presque entièrement fluides, mais que la présence des acides gras, solides, quoique en petite quantité, fait paraître d'une consistance butyreuse.

La couche supérieure, dissoute dans l'eau et traitée de la même manière, abandonne l'acide paraffinique qui vient se solidifier à la surface à l'état encore impur, et que des cristallisations répétées dans l'alcool amènent à l'état de pureté parfaite.

L'ébullition prolongée avec de l'eau du produit insoluble dans ce véhicule sépare également l'acide paraffinique des acides gras volatils qui distillent avec les vapeurs d'eau. Dans ces conditions, une certaine quantité d'acide paraffinique est altérée, et la masse se colore en noir.

D'après MM. H. Gill et Meusel, la paraffine, oxydée par l'acide nitrique étendu de une fois et demie son volume d'eau, donne de l'acide cérotique et le mélange d'acides gras volatils dont j'ai parlé plus haut.

Je n'ai jamais observé la formation d'acide cérotique, mais toujours celle de l'acide paraffinique, si on a soin, comme je l'ai indiqué, de ne pas opérer à une température trop élevée.

L'acide paraffinique ne peut, du reste, prendre naissance en présence d'acide nitrique étendu, car la paraffine ne s'attaque alors qu'à l'ébullition du mélange, et l'acide est détruit.

Un mélange de bichromate de potasse ou de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique attaque la paraffine beaucoup plus lentement en fournissant les mêmes produits.

Le moment le plus avantageux pour l'obtention de la plus grande quantité d'acide paraffinique est celui où la paraffine a acquis une consistance de beurre mou, sans être encore entièrement fluide. Le produit obtenu dans ces conditions exhale une forte odeur d'alcools de la série grasse.

Le produit brut soumis à la distillation commence à bouillir à 90-100. Il se colore et se décompose peu à peu à mesure de l'élévation de la température. Vers 150, les acides nitrés se décomposent avec production de lumière et dégagent des vapeurs nitreuses. La masse se charbonne.

Pour séparer l'acide paraffinique des acides gras qui le retiennent, j'ai employé la méthode suivante :

Le produit brut de l'action de l'acide azotique fumant sur la paraffine a été saponifié par quatre fois son poids de potasse caustique.

Après douze heures d'ébullition, il s'est séparé une petite quantité de paraffine non attaquée dont le point d'ébullition s'était élevé de 43 à 45.5.

Le savon formait une solution limpide, colorée en rouge orangé par un corps dont il est très-difficile de se débarrasser.

Le savon a été précipité par le sel marin. Ce savon, dissous dans l'eau après plusieurs lavages, a été traité dans une cornue par un excès d'acide tartrique, et le liquide soumis à la distillation dans le but de séparer les acides volatils.

Il a été obtenu ainsi un liquide distillé acide, surnagé par des gouttes huileuses.

Ce liquide, saturé par la baryte et évaporé, a laissé cristalliser les sels de baryte des divers acides qui se produisent lors de l'oxydation des corps gras par l'acide azotique; la majeure partie de ces sels était constituée par du caprate caproate, caprylate et butyrate barytique, et, au dernier moment de l'évaporation, l'odeur du valérianate de baryte était très-nette.

Dans la cornue s'est séparé l'acide paraffinique, à l'état solide, fortement coloré en brun noirâtre par des impuretés provenant sans doute de la décomposition des acides gras nitrés et de la matière colorante jaune orangé par une longue ébullition au sein d'une liqueur acide. L'éther le dissout et le laisse déposer avec sa coloration.

Il se dépose en grains cristallins de ses solutions alcooliques ou éthérées, et des cristallisations réitérées dans l'alcool chaud le décolorent entièrement et l'abandonnent à l'état de pureté.

Un procédé de purification plus rapide et plus économique consiste à dissoudre l'acide paraffinique séparé par la distillation dans une lessive étendue de potasse ou de soude caustique. On le précipite ensuite par l'acide sulfurique très-étendu, et deux ou trois cristallisations dans l'alcool l'amènent à un état de pureté parfaite.

L'acide paraffinique pur est solide, d'un blanc légèrement jaunâtre, d'une densité plus faible que celle de l'eau ; son odeur un peu forte rappelle celle de la cire ; il se colore quand on le fond et se décompose facilement sous l'influence de la chaleur en fournissant des produits hydrocarbonés d'une composition très-inconstante.

A une douce chaleur, et au contact d'un corps en ignition, il brûle avec une flamme éclairante et fuligineuse. Il est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool étendu, très-soluble dans l'alcool concentré, l'éther, le chloroforme, le pétrole, etc.

La solution dans l'alcool, étant abandonnée à une évaporation très-lente, le laisse cristalliser sous forme de paillettes nacrées et brillantes. Cette solution alcoolique rougit franchement la teinture de tournesol.

L'eau ajoutée en excès ne le précipite pas complétement de sa solution alcoolique. Il se produit une liqueur trouble qui, abandonnée au repos, finit par s'éclaircir et retient toujours une petite quantité d'acide paraffinique en dissolution. Cette liqueur rougit la teinture de tournesol.

Cet acide est peu stable. Une faible élévation de température au-dessus de son point de fusion le décompose en produits hydrocarbonés qui distillent, et résidu charbonneux fixe.

Il fond à 45-47. Chauffé jusqu'au rouge avec de la chaux potassée, l'acide paraffinique se décompose en hydrocarbures $C^{2n}H^{2n}$ et $C^{2n}H^{2n+2}$ bouillant depuis 50 jusqu'à 300.

L'acide sulfurique, même étendu, le charbonne à chaud, et l'acide concentré à froid.

L'acide nitrique, à chaud, le transforme en acide subérique et dérivés nitrés.

C'est un acide monobasique ; sa formule, déduite de l'analyse élémentaire et de celle des sels de baryte, plomb et argent, est $C^{48}H^{47}O^{3}HO$.

Les sels alcalins sont déliquescents et incristallisables, solubles dans l'alcool et l'éther ; on les prépare directement en saturant l'acide par les alcalis ; un excès d'eau les décompose en bisel, qui se précipite.

Les sels de baryte, strontiane, chaux et magnésie, sont des précipités blancs, caséeux, facilement fusibles. On les obtient par double décomposition.

Les sels métalliques sont colorés :

Sel de protoxyde de fer,	précipité	vert brunâtre.
— de peroxyde de fer,	—	brun rougeâtre.
— de cuivre.....	—	vert.
— de mercure.....	—	blanc.
— de plomb.....	—	—
— d'argent.....	—	—

La composition de l'acide parffinique permet d'assigner d'une façon certaine à la paraffine la formule $C^{48}H^{50}$.

J'ai tenté de déshydrogéner ce carbure et d'obtenir le composé saturé $C^{48}H^{48}$.

Les résultats auxquels je suis arrivé feront l'objet d'un second mémoire.

REVUE DES MÉTHODES D'ANALYSE DES PRODUITS INDUSTRIELS.

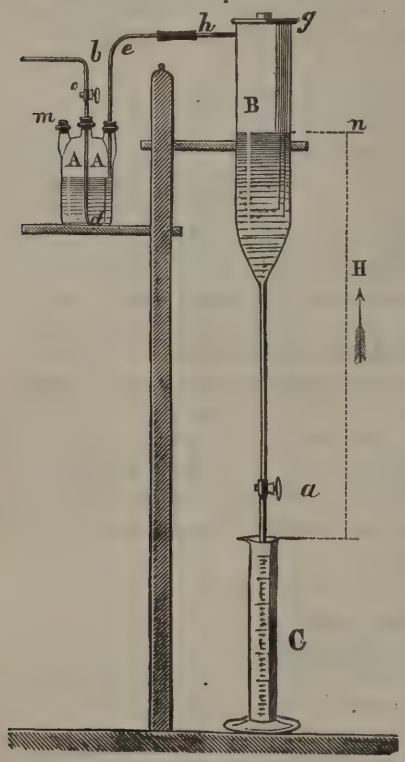
Par M. A.-Gabriel Pouchet.

Dosage de l'acide sulfureux gazeux.

ANALYSE DES GAZ DES CHAMBRES DE PLOMB.

L'acide sulfureux à l'état de gaz se dose très-facilement et avec une assez grande exactitude dans un mélange gazeux quelconque, mais spécialement dans les gaz des chambres de plomb à l'aide de l'appareil que je vais décrire, imaginé par Gerstenhofer et employé à cet usage dans toutes les usines de produits chimiques d'Allemagne et quelques usines de France. La grande simplicité et la rapidité d'exécution de cette méthode en peuvent permettre l'emploi journalier dans une fabrique d'acide sulfurique et, par conséquent, donner, sur la marche des chambres, des indications fort utiles sinon indispensables.

L'appareil se compose essentiellement de trois parties que l'on réunit par un assemblage en bois facile à transporter.



Un flacon de Woulf, à trois tubulures, sert de vase absorbant A A.

Un vase cylindrique B en tôle ou fer-blanc, ou mieux encore en verre, se rétrécissant par le bas en forme d'entonnoir et se terminant par un tube muni d'un robinet *a*, sert d'aspirateur.

Une éprouvette en verre graduée *c* permet de mesurer immédiatement la quantité d'eau qui s'écoule hors du vase B. Le flacon A est fermé hermétiquement par trois bouchons en caoutchouc.

L'un d'eux laisse passer un tube *b* courbé par le haut, à angle droit, et muni d'un robinet *c*. La partie inférieure de ce tube atteint presque le fond du vase et se rétrécit vers le bas en pointe fine et un peu recourbée *d*.

Le second bouchon est percé aussi et donne passage à un tube en verre *e* recourbé par le haut, à angle droit, et faisant communiquer A avec l'aspirateur B en se reliant par un caoutchouc à un tube soudé *h* à la paroi latérale de B.

La troisième ouverture *m* est fermée par un bouchon plein et sert à introduire les solutions de réactif ainsi qu'à vider et à nettoyer le vase A.

L'aspirateur B est fermé à sa partie supérieure par un disque de verre mastiqué sur les parois et muni d'une ouverture *g* fermée par un bouchon de caoutchouc.

Manière d'opérer. — On introduit, dans la source de gaz où l'on veut doser l'acide sulfureux, un tube que l'on réunit au tube *b* par un caoutchouc, et l'on vérifie que l'air extérieur ne peut pas entrer par les joints. A cet effet, on remplit le vase A aux deux tiers avec de l'eau, et le vase B presque entièrement avec le même liquide. On verse dans le liquide de A un peu de la *solution titrée d'iode* et de l'empois d'amidon. Une fois toutes les ouvertures fermées et A complétement isolé au moyen du robinet *c*, on ouvre le robinet *a* : l'eau coule; la pression de l'air diminue en A et en B, et bientôt l'excès de la pression atmosphérique extérieure arrête l'écoulement. Les joints sont ainsi vérifiés quand l'appareil tient ce vide partiel pendant quelques instants.

Après cette vérification des joints, on ferme le robinet *a* et on établit la communication avec la source de gaz par le robinet *c*; on ouvre *a* de façon que l'écoulement de l'eau s'effectue lentement et que le gaz entre par *d* sous forme de bulles distinctes. Au bout d'un instant, le liquide, coloré en bleu par l'action de l'iode sur l'empois d'amidon, se décolore : on ferme alors *a*.

A ce moment, *tout le tuyau de conduite est plein du courant de gaz et l'air de l'appareil est complétement éliminé.* On ouvre alors *m* : on introduit 20 centimètres cubes de la *liqueur titrée d'iode*; on referme aussi rapidement que possible et on ouvre *a* avec précaution. On laisse couler l'eau jusqu'à ce que le liquide intérieur du tube *d*, qui était au niveau du liquide extérieur, se déprime jusqu'à la pointe du tube; on ferme vivement en ayant bien soin de ne pas laisser pénétrer une bulle de gaz dans le vase A, et on vide l'eau écoulée dans l'éprouvette graduée *c*.

A partir de ce moment, la plus grande attention doit être apportée à l'écoulement de l'eau de l'aspirateur, car le volume de gaz dans lequel on dose l'acide sulfureux est donné par la mesure du volume d'eau qui s'écoulera dans le vase gradué.

On ouvre enfin en *a* et on aspire lentement autant de gaz qu'il en faut pour arriver à la décoloration. A ce moment, on ferme et on lit le volume d'eau écoulé en *c*. Soit *m* centimètres cubes. La solution d'iode contenant exactement $1^{gr}.270$ d'iode pur par litre, 1 centimètre cube est décoloré par $0^{gr}.00032$ d'acide sulfureux, soit en volume $0^{cc}.1104$ à 0 degré, et, à $0^{cc}.76$ de pression, 20 centimètres cubes $= 2.208\ SO^2$ en négligeant l'influence de la température et de la pression. Le volume de gaz absorbé est $m + 2.208$ et contient $2.208\ SO^2$; 100 de gaz contiennent donc :

$$\frac{2.208 \times 100}{m + 2.208} = \frac{220.8}{m + 2.208}$$

ou plus généralement, si l'on désigne par *n* le nombre de centimètres cubes de la solution d'iode sur laquelle on a opéré :

$$\frac{0.1104 \times n \times 100}{m + 0.1104 \times n} = \frac{11.04 \times n}{m + 0.1104 \times n}.$$

Dans le cas où on voudrait tenir compte de la température et de la pression, cette dernière serait donnée par la hauteur H de la colonne d'eau à la fin de l'expérience, mesurée depuis l'ouverture du tube de l'aspirateur jusqu'au niveau *n* conservé par le liquide dans le vase B.

On peut recommencer immédiatement l'essai en versant de nouveau 20 centimètres cubes de la solution d'iode en A; cependant, au bout de plusieurs essais, il faut vider le liquide de A, l'acide iodhydrique en excès se décomposant spontanément et colorant le liquide en bleu.

Ce dosage est fondé sur la décoloration d'une solution titrée d'iode par l'acide sulfureux $SO^2 + HO + I = SO^3 + IH$. Il est très-rapide d'exécution et on peut, avec assez d'habitude, arriver à une grande précision dans les résultats obtenus.

J'ai spécialement indiqué ce mode de dosage pour l'acide sulfureux existant dans les gaz des chambres de plomb; il nous reste à voir par quelles méthodes on peut doser non moins rapidement l'oxygène et l'azote.

L'échantillon de gaz est pris dans une poire en caoutchouc que l'on met en communication avec la chambre au moyen d'un tube à robinet. Par la pression, on expulse l'air ou le gaz existant dans le réservoir et, en le laissant revenir à sa forme primitive, il se remplit des gaz qui se trouvent dans la chambre. On répète cette opération plusieurs fois de suite pour être bien sûr de n'avoir que du gaz des chambres dans la poire en caoutchouc et l'on ferme le robinet.

Au laboratoire, on en mesure une certaine quantité (au moins 25 centimètres cubes) dans une cloche graduée, sur la cuve à mercure, et on introduit environ 1 à 2 centimètres cubes d'eau pour saturer les gaz d'humidité. Après que le gaz a pris la température ambiante, on lit son volume. On ajoute ensuite 3 ou 4 pastilles de potasse caustique qui absorbe les acides carbonique et sulfureux. Ce dernier, dans les gaz recueillis à la sortie des chambres, est en si petite quantité qu'il est inutile d'en tenir compte dans la lecture du volume absorbé que l'on considère comme étant seulement de l'acide carbonique.

Dans une analyse de gaz à l'entrée des chambres, ou bien dans un mélange de gaz où se trouve une quantité notable d'acide sulfureux, on pourrait déduire du volume de gaz absorbé par KO, celui de SO^2 déterminé auparavant par l'appareil Gerstenhofer.

Quand l'absorption par la potasse est terminée, c'est-à-dire au bout d'une demi-heure environ, on lit le nouveau volume de gaz; puis on introduit dans l'éprouvette 1 pastille d'acide pyrogallique qui, en se combinant à la potasse, détermine l'absorption de l'oxygène par le pyrogallate alcalin.

On lit, après l'absorption, le volume du gaz restant, que l'on considère comme de l'azote à peu près pur.

Ces procédés de dosage, très-rapides et d'une exactitude très-satisfaisante, peuvent s'appliquer facilement à tous les mélanges des gaz dont je viens de parler.

NOTICES DIVERSES.

De l'emploi de la naphtaline dans la fabrication des matières colorantes.

Par le professeur M. Ballo, à Buda-Pesth.

Je m'étais proposé d'obtenir une dinaphtylamine avec de la naphtylamine et du bromure de naphtaline. A cet effet, j'ai mélangé ces deux substances en quantités équivalentes, et les ai chauffées jusqu'à l'ébullition, dans une cornue ouverte : la masse prit une couleur foncée et paraissait d'un rouge sombre par transparence. Le chauffage prolongé au bain-marie conduit au même résultat.

Après le refroidissement, la masse reste liquide. L'éther en extrait tous les éléments solubles et laisse une poudre foncée, qui paraît bleue sur une couche mince, et qui se dissout dans l'alcool avec une belle couleur violette.

Ce corps est le bromhydrate d'une base qui, dans la solution alcoolique du sel, se sépare sous la forme de flocons d'une couleur bleu foncé, par l'addition d'un peu d'ammoniaque et de beaucoup d'eau. Ces flocons étant isolés, puis dissous dans l'alcool, et la solution additionnée d'acide sulfurique ou chlorhydrique et évaporée, le sulfate ou le chlorhydrate restent sous forme d'une couche brillante et d'une couleur cuivrée.

La quantité de cette matière est très-faible, et il est indifférent, sous ce rapport, d'employer 1 ou 2 molécules de bromure de naphtaline pour 1 molécule de naphtylamine. Le concours de l'air paraît indispensable pour qu'elle prenne naissance, car elle ne se produit pas si la solution alcoolique des deux substances ci-dessus est chauffée en tube scellé, même à 200 degrés et durant toute une journée.

Il ne m'a pas encore été possible jusqu'à présent d'étudier, d'une manière approfondie, les propriétés de cette matière colorante, ni de rechercher la méthode par laquelle on pourrait l'obtenir en grandes quantités.

Préparation de l'alun de chrome.

La méthode généralement employée pour préparer ce sel consiste à faire dissoudre du bichromate de potasse dans l'acide sulfurique, et de réduire en ajoutant de l'alcool, ou en faisant passer un courant d'acide sulfureux au travers de la solution. On doit éviter avec soin toute élévation de température, ce qui est assez difficile; le moindre développement de chaleur provoque la formation d'une substance verte incristallisable. On propose une nouvelle méthode de réduction au moyen de l'acide oxalique, qui écarte tout danger d'échauffement. Pour obtenir 100 parties d'alun de chrome, on prend 39 parties d'acide sulfurique concentré que l'on étend assez pour dissoudre 29.5 parties de bichromate de potasse. On laisse reposer la solution ainsi obtenue jusqu'à ce qu'elle soit parfaitement froide; puis on y ajoute graduellement 38 parties d'acide oxalique, en attendant chaque fois que tout dégagement de gaz ait cessé. On peut obtenir ainsi sans aucune difficulté de l'alun de chrome cristallisé.

Verre cristallisé dévitrifié.

Dans la séance du 9 février 1874 de l'Académie des sciences (voir *Moniteur scientifique*, livraison 387 du mois de mars 1874, p. 273), M. Peligot a montré à l'Académie un magnifique échantillon de verre cristallisé dévitrifié qui lui a été remis par M. Videau, directeur de l'usine de Blanzy (Saône-et-Loire), appartenant à M. Chagot.

Un cliché très-bien fait de ce verre cristallisé venant de paraître dans le *Bulletin de la Société d'encouragement*, nous avons obtenu du rédacteur de ce *Bulletin* de pouvoir le reproduire, et nous le donnons dans cette note, en ajoutant la composition de ce verre, que nous n'avons pas donnée dans notre précédent article.

COMPOSITION DU VERRE DÉVITRIFIÉ
(en cristaux isolés).

Silice	63.2
Chaux	22.7
Magnésie	8.4
Oxyde de fer	3.2
Alumine	2.5
Soude	0.9
	100.0

La composition du verre normal (fragments de bouteille) d'où ces cristaux se sont séparés avait la composition suivante :

Silice	62.5
Chaux	21.3
Magnésie	5.6
Oxyde de fer	3.0
Alumine	2.1
Soude	5.5
	100.0

On voit que le verre cristallisé diffère d'une manière sensible du verre normal ; la magnésie se trouve en plus forte proportion , et la soude y fait presque défaut. Ainsi, le verre dévitrifié n'a pas la même composition que le verre transparent dans le cas remarqué ici.

(Voir, pour plus de renseignements sur ce verre, notre précédent article, mars 1874, p. 273.)

Impuretés et falsifications du vert d'aniline.

Par M. F. Springmuhl (1).

Le *vert à l'aldéhyde* se présente généralement sous forme d'une pâte dont l'odeur rappelle celle de l'aldéhyde, quelquefois sous forme d'un liquide ou d'une masse solide; cette matière tinctoriale est encore très-peu demandée. Elle contient ordinairement quelques centièmes de matières inorganiques qu'elle abandonne par incinération, et plus ou moins de substances insolubles dans l'eau, sans valeur et même souvent nuisibles au point de vue de la teinture. Elle offre l'aspect d'une poudre vert sale ou presque noire, très-difficile à séparer par filtration.

Les *verts d'aniline* diffèrent beaucoup en prix et en pureté. Cependant, le prix n'est pas toujours un indice de pureté, et l'on a souvent trouvé que des échantillons de même prix étaient entre eux dans le rapport de 1 à 2, au point de vue de la valeur pratique. Le vert à l'iode cristallin est ordinairement plus pur que la variété amorphe, mais pas toujours. Divers spécimens présentent de grandes différences; on donne des teintes jaunes par addition d'acide picrique ou d'une autre couleur jaune, des teintes bleues à l'aide du bleu d'aniline (bleu soluble). La meilleure manière de reconnaître ce dernier produit consiste à regarder à la lumière jaune artificielle, surtout lorsqu'il n'y en a que peu. On en découvrira de plus grandes quantités par addition d'acide picrique et de glycérine; le picrate de la matière colorante verte se précipite alors et il se produit une solution bleu foncé. Quelques échantillons de vert commercial sont formés de picrate de la base verte, mêlé de plus ou de moins de bleu pour couvrir le jaune; dans ce cas, il suffit d'ajouter de l'eau, qui dissout le bleu et non le picrate. On peut découvrir l'acide picrique en faisant bouillir pendant quelque temps avec de la potasse et en traitant le picrate de potassium ainsi formé par le cyanure de potassium, de manière à produire l'acide isopurpurique (réaction de Carey Lea).

Le vert à l'iode contient une quantité variable d'iode, souvent mélangé avec du brome et du chlore, ce dernier provenant du chlorure de sodium dont on s'est servi comme précipitant, et le premier de l'emploi du bromure de méthyle, au lieu d'iodure, dans la préparation de la matière colorante (diméthyl-iodure ou bromure de triméthyl-rosaniline, $C^{20}H^{16}(CH^3)^3N^3.2CH^3I.H^2O$).

Il y a souvent de l'acétate de sodium et des substances insolubles presque noires; ce sont des impuretés accidentellement introduites par le mode de fabrication. Les falsifications sont ordinairement rares. Le sucre est le produit dont on se sert ordinairement pour cet usage; on en a trouvé jusqu'à 18 pour 100 de la masse desséchée à l'air libre. On a aussi trouvé du plomb, sans doute sous forme de picrate, du chlorure de sodium, de la magnésie et de l'oxyde de chrome. L'auteur n'a pas découvert le vert de Schweinfurth, bien qu'il ait trouvé de l'arsenic dans certains échantillons et que cette falsification paraisse assez probable.

L'auteur ne parle pas du vert méthylique (préparé avec le « violet méthylique » ou fuchsine méthylée produite par l'oxydation de l'aniline méthylée). Il ne parle pas non plus du vert que l'on prépare à l'aide du vert à l'iode en remplaçant l'iode par le chlore, c'est-à-dire du triméthyl-chlorure de triméthyl-rosaniline, $C^{20}H^{16}(CH^3)^3N^3.2CH^3Cl$. On trouve souvent sur le marché une combinaison de cette substance et de chlorure de zinc.

Sur la production de l'Anthracène.

Il paraît que certains lignites du Würtemberg ont été trouvés très-riches en anthracène. Les lignites sont du reste depuis longtemps traités sur place pour la production d'huile minérale et servent au chauffage des chaudières à vapeur.

Il serait donc intéressant pour la production de l'alizarine artificielle d'avoir trouvé une source nouvelle d'anthracène, et nous appelons l'attention des producteurs sur cette nouvelle découverte. (*Journal de Reimann.*)

(1) *Chemisches Centralblatt*, 1873, p. 140.

BREVETS D'INVENTION.

Métallurgie.

Brevet n° 102524, pris le 21 mars 1874, par la Compagnie générale des mines de Gênes.

Lorsqu'on faisait usage du procédé précédemment usité pour extraire l'or et l'argent du plomb, une grande difficulté se présentait : après avoir enlevé au plomb les métaux précieux par le zinc, on ne savait pas de ce zinc enrichi extraire l'or et l'argent, sans subir des pertes considérables. De là le retour au pattinsonage simple, avec la multiplicité des opérations sur le plomb et tous les inconvénients qui en résultent.

Le procédé suivant a été imaginé pour obvier à ces inconvénients, c'est-à-dire pour séparer l'or et l'argent des mattes de zinc et de plomb qui proviennent de l'opération de désargentation du plomb avec le moins de pertes et de frais possibles.

Les écumes contenant du plomb et renfermant l'or et l'argent du plomb contenu dans les chaudières de l'écumage desquelles elles proviennent sont soumises à deux opérations :

1. Une liquation dans un petit four à réverbère à sole inclinée vers le rompant, à laquelle extrémité se trouve un trou de coulée.

Les écumes sont amenées par une porte latérale, et on donne un feu modéré tel que le plomb seulement puisse entrer en fusion. Il en résulte une espèce de liquation qui sépare une partie du plomb des écumes. Ce plomb s'échappe par le trou de coulée et est reçu dans des lingotières.

Les écumes ainsi appauvries de plomb deviennent poreuses, diminuent beaucoup de volume et s'affaissent, sous forme d'une masse presque granuleuse, sur la sole du four. Cette sole est en fonte ou en toute autre matière, sur laquelle le plomb en fusion puisse facilement couler.

B. Les écumes contenant le zinc, et l'or et l'argent, avec un peu de plomb provenant de cette préparation, sont ensuite chargées dans un four à réverbère sur une couche de plomb de quelques centimètres d'épaisseur. On charge sur les écumes une couche de litharge, provenant de la coupellation, et on commence à chauffer jusqu'à ce que le plomb soit entré en fusion.

Dans cette opération, le zinc cède l'argent et l'or au plomb au contact duquel il se trouve, et il passe dans une espèce de scorie ou de crasse qui se forme à sa surface, grâce à la présence des oxydes de plomb et de zinc, et aux matériaux provenant du four dont la sole est en pierre. On facilite cette opération, s'il est nécessaire, par l'addition de petites quantités de quelque matière terreuse, minerai ou autre.

Quand on reconnaît, par l'essai du bain de plomb, que l'or et l'argent contenus dans les écumes de zinc sont à peu près totalement passés dans le bain de plomb, on coule le plomb riche dans la lingotière. Quant aux crasses ou scories qui restent et qui contiennent le zinc du plomb et une petite quantité d'argent, elles sont ensuite passées avec d'autres matériaux plombés pauvres au four à moufle. Les plombs riches, contenant à peu près 2 pour 100 de plomb, sont passés à la coupelle par la méthode ordinaire, et l'on sépare ainsi l'argent. Les litharges qui proviennent de ce traitement sont réservées pour servir dans la seconde des opérations qui ont été précédemment décrites.

Cette méthode présente l'avantage de résoudre indirectement les difficultés de l'extraction des métaux précieux des écumes de zinc et de réaliser une notable économie sur la consommation du zinc métallique par lequel on appauvrit les plombs, car on fait servir le même zinc successivement dans plusieurs chaudières.

Les écumes de zinc provenant d'une première chaudière à plomb, et contenant la plus grande partie de l'or et de l'argent du plomb soumis à l'opération, peuvent être repassées avec avantage dans une seconde chaudière contenant le plomb à désargenter. Ces écumes s'emparent d'une grande partie des métaux précieux du plomb contenu dans la seconde chaudière.

On limite ainsi à des proportions fort restreintes la quantité de zinc nécessaire à l'appauvrissement total du plomb d'œuvre, et l'on a moins d'écume de zinc riche à passer dans les opérations ultérieures.

Les inventeurs de ce procédé de désargentation du plomb par le zinc font valoir les économies qu'ils réalisent sous le rapport de la main-d'œuvre, du combustible, des pertes de plomb et des frais généraux; les plombs pauvres peuvent être livrés en très-peu de temps, après l'entrée du plomb d'œuvre à l'usine.

Les opérations de la désargentation complète sont donc les suivantes :

1° Fusion du plomb dans la chaudière. Écumage.

2° Appauvrissement par le zinc, selon les principes exposés, en faisant servir successivement, dans plusieurs chaudières, les premières écumes, seules ou mélangées avec du zinc métallique, selon que le plomb traité est plus ou moins riche en or ou en argent.

3° Coulage du plomb pauvre en lingots, après calcination au réverbère.

Produit : plomb pauvre du commerce.

4° Liquation des écumes zincifères contenant les métaux précieux.

5° Traitement des écumes ainsi préparées, au réverbère, sous le lit de litharge.

Coulage du plomb riche.

6° Coupellation ordinaire du plomb riche.

Produits : or et argent, litharge qui sert pour l'opération 5.

Conservation des substances alimentaires.

Brevet n° 102253, du 18 février 1874, au nom de M. Paul Bert. — Procédé de conservation de la viande, du vin et autres substances d'origine végétale ou animale.

Les expériences de M. Paul Bert ont démontré que les substances organiques, le vin, etc., qui ont été soumises pendant quelques jours à l'action de l'oxygène comprimé ou de l'air comprimé, se conservent sans s'altérer lorsqu'on empêche ensuite consécutivement le contact de l'air extérieur.

« Je réalise ces conditions, » dit M. Paul Bert, « de la manière suivante : Je place dans un récipient métallique suffisamment résistant des flacons dans lesquels se trouve du vin, par exemple; le bouchon de ces flacons, bien cacheté d'avance, est percé d'un petit trou. Je fais une forte pression, soit d'air (20 à 30 atmosphères; soit d'oxygène (5 à 6 atmosphères), que je maintiens pendant plusieurs jours. Au bout de ce temps, je décomprime, retire les bouteilles et ferme rapidement le trou capillaire avec de la cire à cacheter. Le vin se conserve ainsi, quand même on y a semé à l'avance de la fleur de vinaigre. »

CORRESPONDANCE.

En attendant le compte-rendu plus complet de l'ouvrage de M. José Vallhonesta, nous allons mettre la lettre qu'il nous écrit sous les yeux de nos lecteurs. Dr Q.

Barcelone, le 21 août 1874.

Monsieur le docteur Quesneville.

Je vous envoie par la poste un exemplaire de mes Mémoires, que vous me faites l'honneur de me demander, pour que vous puissiez vous en occuper dans votre *Moniteur scientifique*, et je le fais avec d'autant plus de plaisir, que je crois votre journal un des plus sérieux que je connaisse.

Quand j'étais pensionné par mon gouvernement, j'ai voulu faire voir l'importance des lois du contraste des couleurs, telles que je les connaissais de M. Chevreul, et c'est alors que j'ai résolu d'envoyer deux Mémoires, l'un sur la classification des couleurs, sans laquelle il n'était pas possible de s'entendre, et l'autre sur le contraste lui-même. Mais j'ai dû choisir des couleurs frappantes, sans quoi mes observations et mes conseils n'auraient pas attiré l'attention du public. C'est pour cela que je me suis mis à étudier par moi-même le contraste, et j'ai

trouvé des exemples remarquables dans les contrastes des couleurs franches et rabattues, quand on les prenait au même ton. C'est dans ces cas que le contraste produit la plus grande modification dans la nuance.

J'ai aussi pu noter qu'une couleur est encore modifiée dans sa nuance à côté d'un gris normal au même ton, et que cet effet est produit par une réaction complémentaire qui se développe sur le gris.

J'ai cru devoir attirer aussi l'attention sur une autre espèce de contraste dû à la nature de chaque couleur; ce contraste, par exemple, entre les bleus et les jaunes, nous frappe d'une autre manière que le contraste des rouges avec les verts, ce qui est bien à noter, car, suivant l'état de notre moral, une même combinaison pourra nous paraître agréable ou choquante, etc.

Le contraste successif ou par une couleur mise sur sa complémentaire est des plus remarquables, et il résulte de mes observations que la couleur, vue par contraste successif, dépend de la couleur qui se développe par contraste simultané.

Enfin, j'oserai vous prier de fixer votre attention sur les exemples des contrastes que j'ai choisis comme remarquables.

Je connais bien votre journal. J'ai été pendant plusieurs années votre abonné; mais les circonstances et mes voyages m'ont empêché de continuer la souscription. J'espère sous peu vous envoyer l'abonnement de cette année, et je crois pouvoir continuer comme dans le temps.

Daignez recevoir, etc., JOSÉ VALLHONESTA.

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Dictionnaire de chimie pure et appliquée, comprenant la chimie organique et inorganique, la chimie appliquée à l'industrie, à l'agriculture et aux arts, la chimie analytique, la chimie physique et la minéralogie; par M. AD. WURTZ, membre de l'Institut, avec la collaboration d'un grand nombre de chimistes.

Cette livraison contient la fin de l'article *Platine* et le *Platinage*, l'article *Plomb* au point d vue scientifique et de la métallurgie, par DE LALANDE. — Plâtrage des terres arables et industrie du plâtre. Potasse et potassium. — Poteries. — Poudres et matières explosives; par M. F. DE LALANDE, article résumant tout ce qui a été fait sur cet important sujet. Les articles *Acide propionique*, *Éthers propioniques*, le *Propyle*, le *Propylène*, les combinaisons propyliques, la protéine, etc., etc.

Les prochaines livraisons nous annonceront probablement la fin du *Dictionnaire*, bien que beaucoup d'articles nous paraissent encore rester à faire. — En vente cette 18e livraison chez HACHETTE et COMP.

La Lumière et les Couleurs. — Troisième volume d'une petite encyclopédie populaire publiée par M. GUILLEMIN. — 1 vol. in-18 de 304 pages, illustré de 71 gravures sur bois dans le texte.

Nous prédisons un grand succès à ces petits livres, comme à tout ce que fait d'ailleurs M. Guillemin.

C'est encore la maison Hachette qui, malgré le succès de sa collection des Merveilles, édite l'encyclopédie de M. Amédée Guillemin, spécialement consacrée aux sciences physiques et astronomiques. — Les deux premiers volumes le Soleil, la Lune sont, pensons-nous, une publication déjà ancienne, car nous ne les avons pas reçus encore.

Théorie et Application de l'impôt sur le Capital; par M. MENIER, manufacturier. — 1 vol. in-8° de 642 pages. — Prix : 6 francs.

Ce livre, riche en idées saines et palpitantes d'actualité, fixera, nous l'espérons, l'attention de nos financiers et les forcera à sortir de la routine si préjudiciable aux intérêts vitaux du pays. En vente chez PLON et GUILLAUMIN.

Dictionnaire des altérations et falsifications des substances alimentaires médicamenteuses et commerciales avec l'indication des moyens de les reconnaître; par M. A. Chevallier, professeur à l'École supérieure de Pharmacie, etc., etc., et Ernest Baudrimont, docteur ès sciences, professeur à l'École supérieure de pharmacie, pharmacien en chef de l'hôpital Sainte-Eugénie (1).

Cette 4e édition, à laquelle M. E. Baudrimont concourt pour la première fois sur la prière que lui en a faite M. Chevallier, aujourd'hui octogénaire et ayant besoin de repos, bien que possédant toujours toutes les facultés qui en ont fait un des professeurs de l'École de pharmacie les plus utiles et les plus laborieux.

M. Ernest Baudrimont s'est acquitté des améliorations à apporter au livre primitif de M. Chevallier avec un zèle, une conscience et un savoir tels que notre pays possède aujourd'hui le livre le plus commode et le plus utile qu'il soit possible de faire pour les personnes auxquelles il est consacré.

Nous reviendrons sur ce volume quand il sera complet et en ferons plusieurs citations.

L'astronomie pratique et les observations en Europe et en Amérique depuis le milieu du XVIIe siècle jusqu'à nos jours; par MM. C. André et G. Rayet, astronomes-adjoints de l'Observatoire de Paris.

Deuxième partie : Écosse, Irlande et Colonies anglaises. — Prix : 4 fr. 50.

Premières leçons de photographie; par M. L. Perrot de Chaumeux. 2e édition, revue et augmentée. Charmant petit volume in-18 de 72 pages, orné de belles gravures représentant les principales manipulations du commençant.

Ce petit traité est une heureuse idée et une bonne action pour l'amateur qui veut apprendre à faire de la photographie et que les gros traités effrayent et déroutent complétement. — Prix du volume : 1 fr. 50. Chez Gauthier-Villars.

Les quatre sens du toucher et en particulier de la musculation du sens musculaire; par M. Paul Dubuisson, docteur en médecine. Brochure in-8°, de 125 pages. — Chez M. E. Leroux, libraire, 28, rue Bonaparte.

La Clef de la science, ou les Phénomènes de la nature expliqués par M. le docteur E. C. Brewer. — 5e édition revue, transformée et considérablement augmentée; par M. l'abbé Moigno, chanoine de Saint-Denis, chevalier de la Légion d'honneur. — 1 vol. in-12 de 722 pages. — Prix : 4 fr. 50. — Chez Renouard et Henri Loones, rue de Tournon, 6. — Paris.

Ce petit volume, entièrement refondu et plus que doublé par l'abbé Moigno, est devenu, sans exagération, la propriété scientifique du savant si connu et toujours plein d'enthousiasme. Instruire les masses, par un charmant traité à la portée des enfants, des femmes, des jeunes et aussi des veillards, apprendre aux ignorants et rappeler aux gens instruits ce qu'ils ont oublié, cela manquait évidemment à ce que l'illustre abbé appelle son apostolat. Espérons que *la Clef de la science* sera aussi la clef du Paradis puisqu'elle est l'œuvre d'un homme d'église.

Nouveaux éléments de Pharmacie; par M. Andouard, pharmacien, professeur de chimie à l'École de médecine et de pharmacie de Nantes, etc., etc. — 1 vol. in-8°, de 884 pages, avec 120 figures intercalées dans le texte. — Prix : 14 francs. — Librairie J.-B. Baillière et fils.

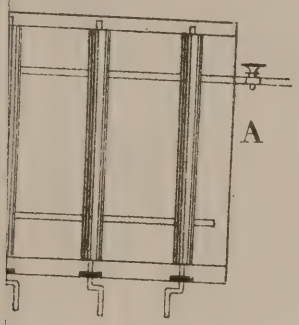
---

(1) Un volume grand in-8°, de plus de 1200 pages, avec de nombreuses figures et des tableaux intercalés dans le texte. — Prix, broché : 18 fr. — En vente la première partie; la seconde paraîtra en octobre, au plus tard, chez M. P. Asselin, successeur de Béchet et Labé, place de l'École-de-Médecine, à Paris.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

46587 Paris. — Typographie de Ve RENOU, MAULDE, et COCK, rue de Rivoli, 144.

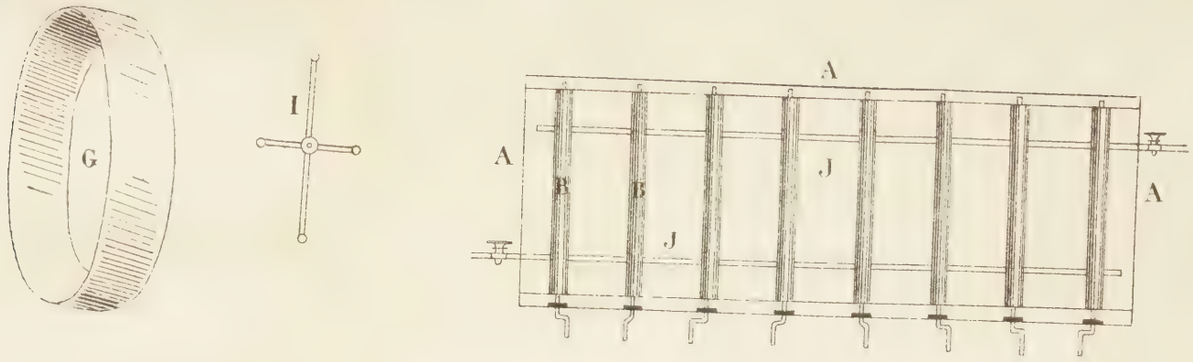
OURNANTES.

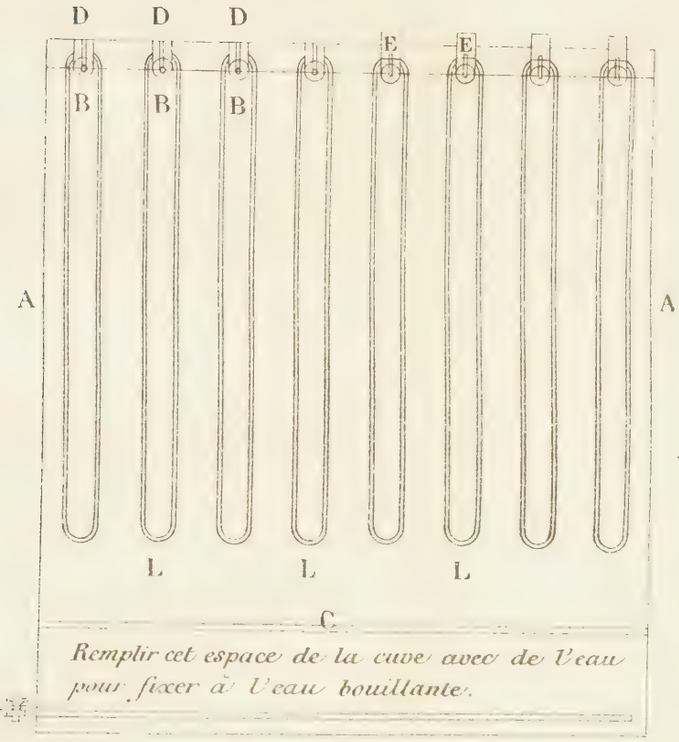


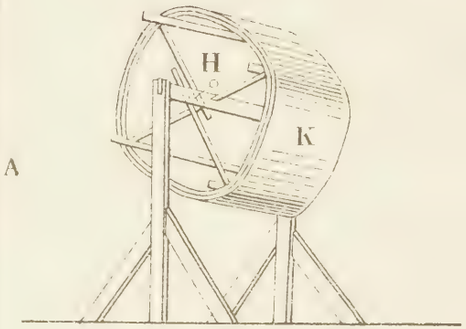
Lith. Hermet, Tp. Dauphine.

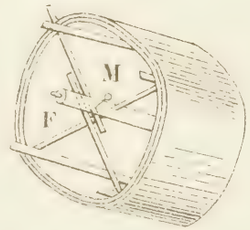
APPAREIL DE VAPORISAGE A POCHES TOURNANTES.

Moniteur Scientifique — Septembre 1874.









Lith. Hermet, Tp. Dauphine.

LIBERTÉ. — ÉGALITÉ. — FRATERNITÉ.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE.

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES.

Travaux publiés à l'étranger.

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES.

JOURNAL MENSUEL.

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.
On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

394e Livraison. OCTOBRE. Année 1874.

SOMMAIRE.

Pages

Crémation..... 833

Traitement des corps après la mort ; par Sir Henry Thompson. (Extrait et traduit de l'anglais, par M. Léon Soubeiran.)..... 833

Sur la fabrication du chlore ; par M. W. Weldon..... 891

Procédé de revivification des liqueurs de manganèse par l'auteur du procédé..... 891

Leçons sur la fabrication de la bière (IV, suite)..... 899

Comptes-rendus des mémoires publiés dans le Bulletin de la Société chimique de Berlin ; par M. F. Reverdin..... 909

Dérivés nitrés de la série grasse. — Recherches sur la constitution des acides nitroliques ; par MM. V. Meyer et J. Locher. — Sur le nitrobutane ; par M. E. Demoix. — Recherches sur les produits de substitution des dérivés nitrés de la série grasse ; par MM. V. Meyer et G. Tscherniax. — Action de l'acide nitreux sur la diméthylaniline et recherches sur le nitrosophénol ; par MM. A. Bayer et H. Caro. — Synthèse de l'acide sulfo-anthraquinonique ; par M. C. Liebermann. — Sur l'éther oxalique de la sulfo-urée ; par M. H. Nencki. — La phénylène-diamine comme produit secondaire dans la fabrication de l'aniline ; par M. A.-W. Hofmann..... 909

Héliophotomètre nouveau ; par M. le professeur F. Craveri..... 916

Laboratoire technique du Polytechnicum de Zurich..... 920

Sur la racine de kawa ; par MM. Nœlling et A. Kopp. — Sur les réactions observées en fondant ensemble quelques composés d'aniline et de toluidine ; par M. Bibanow, de Susdal (Russie). — Formation de fuchsine en fondant ensemble de la nitraniline et de l'aniline à point d'ébullition élevé. — Chlorhydrate de pseudotoluidine et de chlorure de zinc. Formule et propriétés de ce sel double..... 920

Le vert de baryte ou manganate de baryte employé comme couleur verte ; par M. E. Fleischer..... 926

Sur le nouveau procédé de fabrication de la soude par l'ammoniaque ; par M. le docteur List..... 929

Académie des sciences..... 935

SÉANCE DU 24 AOUT. — Neuvième Note sur le guano ; par M. E. Chevreul. — Documents envoyés par M. Ador, pour prévenir l'introduction étrangère du Phylloxera. — M. Boutin signale les différences qui existent dans plusieurs parties de la vigne phylloxérée comparées avec la vigne saine. — Expériences de M. Morlot. — Autres

Pages

communications. — De la combinaison directe de l'acide chromique avec la laine et la soie, etc. M. Chevreul avait déjà trouvé cela pour l'acide picrique. — Sur les uréides de l'acide pyurique et de ses dérivés bromés; par M. E. Grimaux. — Analyse de divers morceaux de viande de veau, de mouton et de porc; par M. Ch. Mène. — Nouveaux succès de M. Oré avec le chloral injecté dans les veines. — Action physiologique de l'apomorphine; par M. C. David. — Action de l'acide sulfhydrique des sources de Luchon sur le granite des galeries de captage; par M. F. Garrigou..... 935

Séance du 31 Aout. — Plaintes de M. Faye contre le Père Secchi. — Action comburante que les terres agricoles exercent sur les gaz insecticides; par M. Rohart. — M. Delfau propose un nouveau liquide insecticide. — Phénomène physiologique produit par excès d'imagination; par M. Volpicelli. — Joie de M. Chevreul, qui ne boit que de l'eau. — Observations de MM. Roux et Sarrau sur les derniers résultats de M. Abel. — La récompense accordée à M. Faucon. — M. Desforges recommande de vacciner la vigne et a obtenu de bons effets de cette vaccination. — Ce que deviendra le prix de 300,000 francs. — Passage de corpuscules sur le Soleil..... 938

Séance du 14 Septembre. — Annonce de la mort de M. Guizot. — M. Chevreul commence une lecture qui va faire le bonheur de M. Grimaud de Caux. — Sur une action toxique particulière exercée à distance par le *colchique d'automne*; par M. Isidore Pierre. — La vanilline artificielle entrée dans l'industrie. — Nouvelles lectures sur le Phylloxera. — Expériences favorables faites avec les sulfo-carbonates. — La brochure de M. Baudrimont sur le Phylloxera. — La pharmacopée, en latin, de M. Boudet. — Action de la chaleur sur le phénylxylène; par M. B. Barbier. — Sur le développement des vapeurs rouges pendant la cuisson des jus sucrés, en fabrique; par M. J. Maumené. — Du rôle des gaz dans la coagulation du sang; par MM. Mathieu et Orbain. — Synthèse de la purpurine; par M. F. Delalande..... 940

Revue des méthodes d'analyse de produits industriels; par M. A.-G. Pouchet..... 945

De l'outremer; par M. B. Unger..... 949

Notices diverses..... 974

Brevets d'invention..... 975

Publications nouvelles..... 976

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Dictionnaire de chimie pure et appliquée, comprenant la chimie organique et inorganique, la chimie appliquée à l'industrie, à l'agriculture et aux arts, la chimie analytique, la chimie physique et la minéralogie; par M. Ad. Wurtz, membre de l'Institut, avec la collaboration d'un grand nombre de chimistes.

Cette livraison contient la fin de l'article *Platine* et le *Platinage*, l'article *Plomb* au point de vue scientifique et de la métallurgie, par de Lalande. — Plâtrage des terres arables et industrie du plâtre. Potasse et potassium. — Poteries. — Poudres et matières explosives; par M. F. de Lalande, article résumant tout ce qui a été fait sur cet important sujet. Les articles *Acide propionique*, *Éthers propioniques*, le *Propyle*, le *Propylène*, les combinaisons propyliques, la protéine, etc., etc.

Les prochaines livraisons nous annonceront probablement la fin du *Dictionnaire*, bien que beaucoup d'articles nous paraissent encore rester à faire. — En vente cette 18e livraison chez Hachette et Comp.

Un Chimiste suisse, de trente ans, élève de MM. les professeurs Bolley et Kopp, cherche une position, soit dans une fabrique de couleurs d'aniline, soit dans un autre établissement, où ses services pourraient être utiles. Il est parfaitement familier avec l'analyse de produits industriels et s'est occupé particulièrement des *couleurs d'aniline* et de l'*alizarine artificielle*, et a été déjà engagé dans la fabrication de produits chimiques et des huiles d'aniline. On prie d'adresser des offres à M. Adolphe Ott, chimiste à Berne (Suisse).

CRÉMATION (1)

Traitement des corps après la mort.

Par Sir Henry Thompson, F. R. C. S., M. B.

Extrait et traduit de l'anglais pour le *Moniteur scientifique*, par M. Léon Soubeiran.

Après la mort! Le dernier souffle a été exhalé et c'est en vain qu'on en a cherché longtemps avec anxiété un autre. Le corps est là gisant, pâle, immobile, si ce n'est le mouvement lent, mais perceptible, de la bouche qui s'ouvre; la pâleur augmente et prend une teinte plombée, et le profond et paisible sommeil de la mort règne là où, il y a quelques instants à peine, il y avait vie et mouvement. C'est le commencement du repos éternel.

Repos, non; pas même un instant. Jamais il n'y a eu une plus grande activité qu'en ce moment. Dans ce cadavre immobile, il y a activité, mais différente de celle qui existait auparavant. Déjà ont commencé des milliers de changements et déjà des forces innombrables réagissent sur le cadavre. La rapidité du vautour, si prompt à percevoir les effluves de la mort animale, n'est rien comparée à celle des agents incessants de la nature qui fonctionne devant nous. La machine animale, si merveilleusement compliquée, et qui était le théâtre de phénomènes trop subtils pour que nous puissions les saisir, et que nous désignons sous le nom de *phénomènes vitaux*, en employant la phraséologie spéciale à ce que nous ne comprenons pas, la machine animale n'est plus soumise qu'à l'action des forces chimiques et physiques. Toutes ces forces agissent maintenant en sens opposé de ce qu'elles faisaient avant la mort.

C'était une synthèse qui constituait l'animal; c'est une autre synthèse qui s'opère dans un but différent et qui donne lieu à de nouvelles formations. Il y a des effets de décomposition, de destruction et plus tard de putréfaction; des actions contraires à la vie et qui pourtant la renouvellent; *ensevelissez le mort loin de mon regard*, tel est le sentiment naturel des survivants.

Mais une grande pensée préside toujours à ce que fait la nature; rien ne se fait qui n'ait un but utile pour le monde. Il y aura utilité à rechercher ce qui se passerait si, au lieu d'enterrer et de chercher à conserver le cadavre, la nature pouvait suivre sans obstacle son cours et si l'animal était abandonné aux lois qui doivent agir sur lui.

D'abord, il faut établir exactement les conditions qu'on suppose exister. Donc, le cadavre restera exposé à l'air sans qu'il devienne la proie d'aucun animal vivant. Couvert exactement de terre ou plongé dans l'eau, il arrivera au même état que dans la condition première, mais par des phénomènes différents.

Le problème que la nature s'est imposé à elle-même, par rapport à la matière d'un animal mort, est toujours un et identique. L'ordre de l'univers exige qu'il s'accomplisse et aucune autre terminaison n'est possible : le travail pourra s'effectuer vite ou lentement, mais le résultat sera toujours le même.

Indiquons-le ici; l'animal doit se convertir en :

a. Acide carbonique, eau et ammoniaque;

(1) On sait que le Conseil municipal de la Seine, lors de sa discussion sur les cimetières, après avoir adopté la création d'un cimetière à Méry-sur-Oise, a formulé, dans sa séance du 14 août dernier, un article 4 ainsi conçu : « M. le Préfet de la Seine est invité à prendre les mesures nécessaires pour ouvrir un concours, dont la durée sera de six mois, dans le but de rechercher le meilleur procédé pratique d'incinération des corps ou tout autre système conduisant à un résultat analogue. Le Conseil municipal déterminera ultérieurement les conditions et le programme dudit concours, à la suite duquel il y aura lieu de solliciter des pouvoirs publics une loi autorisant l'usage facultatif de la crémation dans la ville de Paris. »

Devant cette décision, une nouvelle étude sur la crémation ne paraîtra pas superflue à nos abonnés, après l'article sur le même sujet du docteur Reclam, que nous leurs avons donné dans notre numéro de mai 1874, page 484. Dr Q.

b. Parties minérales plus ou moins oxydées, ou éléments inorganiques, chaux, phosphore, fer, soufre, magnésie, etc.

Les éléments du premier groupe s'échappent sous forme de gaz dans l'atmosphère.

Le second groupe, solide et pesant, reste là où le corps gisait, jusqu'à ce qu'il ait été dissous et entraîné dans le sol par l'eau.

Nous n'avons pas encore déterminé le but de la nature ; nous avons devant nous le résultat constant de son travail. Mais pourquoi toutes ces modifications? Dans son économie puissante, elle doit former et nourrir libéralement les végétaux qui, pour elle, font pendant aux animaux ; l'équilibre doit toujours être maintenu parfait entre la vie végétale et la vie animale : aussi la nature parcourt-elle un cycle éternel en passant alternativement de l'une à l'autre.

Expliquons par un exemple cet état de choses. Un animal sera réduit à ses éléments les plus simples dans une période qui, suivant les circonstances, sera de quatre heures, de quatre mois, de quatre ans ou même de quatre mille ans, car on ne peut nier que quelquefois un laps de temps aussi long soit nécessaire ; les éléments gazeux se répandent dans l'air, où ils sont immédiatement puisés par les bouches toujours ouvertes du règne végétal. Dans chaque feuille, des milliers de pores absorbent l'acide carbonique, préjudiciable à la vie animale ; le carbone en est séparé et est assimilé pour constituer les fibres qui, sous forme de bois, servent à construire nos maisons et nos vaisseaux, qui nous réchauffent par leur combustion ou se transforment en houille sous de fortes pressions. Tout le carbone a été ainsi utilisé, dans l'existence animale, depuis la monade jusqu'à l homme. L'acajou de nos tables a été, à une certaine époque, partie constituante du corps de nombreux nègres et, avant qu'il n'y eût d'Africains, a fait partie de nombreuses générations d'espèces aujourd'hui éteintes ; quand cette table, après nous avoir servi pendant de longues années, ne pourra plus nous servir et aura été condamnée au feu, elle répandra à son tour, dans l'atmosphère, de l'acide carbonique qui sera absorbé à son tour par les végétaux les plus voisins, les pois et les choux des potagers de Londres, par exemple, et sera propre alors à *faire* le maître de la création (*Lord of the création*), et ce cycle se continuera toujours ainsi, encore et encore, aussi longtemps que durera le monde.

Il y a ainsi un équilibre parfait qu'on pourrait démontrer jusqu'à la dernière particule, s'il nous était possible d'en prendre le poids, entre le total de la vie animale et celui de la vie végétale, existant ensemble à tout instant sur notre globe. Il faut qu'il y ait une relation invariable entre la perte de la vie animale et la quantité de nourriture produite pour sa sœur aînée, la vie végétale. Les plantes sont consommées d'abord par les animaux directement ou indirectement, car ceux qui sont carnivores n'en absorbent pas moins des principes d'origine végétale. Les animaux ensuite exhalent continuellement des excrétions inutiles et, d'autre part, par leur destruction après la mort, fournissent l'alimentation nécessaire à tous les végétaux, quels qu'ils soient. L'une des vies est le complément nécessaire de l'autre. L'atmosphère, polluée par la respiration des animaux, qui est un poison pour les autres animaux, est à chaque instant purifiée par les plantes qui en soutirent l'acide carbonique nuisible, assimilent le carbone et rendent à l'air l'oxygène si nécessaire à la vie animale.

Sans doute, ces faits sont connus du plus grand nombre de mes lecteurs ; mais je devais en donner un exposé rapide, comme préliminaire du sujet que je vais traiter, et, en tous cas, il n'y a pas d'inconvénient à retracer un court aperçu de ce merveilleux et splendide exemple de la relation intime qui existe entre les deux règnes.

Je reviens à l'intervention de l'homme, dans ce que j'ai indiqué par ces paroles : « *Enseve-velissez le mort loin de mon regard.* »

Le produit de décomposition du corps d'un animal est désagréable, nuisible et a souvent une influence fâcheuse sur l'homme vivant qui y a été suffisamment exposé. Des milliers de vies humaines ont été abrégées par le poison des matières animales se décomposant lentement et provenant souvent de malades. Il a même suffi de la putréfaction de l'animal le plus insignifiant pour détruire l'être le plus noble. Pour en donner une preuve en quelque sorte personnelle, la pollution de l'air et de l'eau des cimetières a suffi pour causer quelques vic-

times dans le cercle de nos relations ; et je puis ajouter qu'en temps d'épidémies, la durée du fléau a souvent été prolongée par la décomposition du corps des victimes.

L'homme, à toutes les époques historiques, s'est débarrassé de ses morts par divers procédés ; quelquefois, il a caché le cadavre dans une grotte, dont il fermait l'entrée pour protéger celui qu'il avait perdu de l'atteinte des bêtes sauvages, car l'instinct d'affection se continue tout naturellement sur les restes si fâcheusement modifiés de nos plus chers parents ; d'autres fois, le même instinct l'a amené à embaumer le cadavre et à le préserver, autant qu'il est possible de préserver, car on ne fait que retarder l'œuvre infaillible de la nature ; d'autres fois, il a enfoui le corps au sein de la terre, soit immédiatement, soit dans une enveloppe de bois, de pierre ou de métal, chacun de ces modes retardant mais n'évitant pas l'inévitable changement. Dans quelques circonstances, le corps est brûlé et on dissocie ainsi les éléments qui le composent ; dans ce cas, l'œuvre de la nature est hâtée, son dessein anticipé, mais pas autre chose. Quand le feu a accompli son œuvre, les cendres peuvent, en tout ou en partie, être conservées dans quelque réceptacle, par suite de ce sentiment du survivant que nous signalions plus haut. Les divers modes de sépulture peuvent être rapportés plus ou moins à ces divers procédés (1).

Une question sociale qui demande à être résolue, et qui le sera avant qu'il soit longtemps, est de savoir quel est de tous les moyens de traiter le cadavre le meilleur pour les survivants. On peut envisager cette question à deux points de vue, tous deux importants, peut-être pas au même degré, mais qu'on ne peut passer sous silence ni l'un ni l'autre.

A. Au point de vue de l'utilité, quel est le meilleur moyen pour la communauté entière ?

B. Au point de vue du sentiment, le sentiment d'un tendre souvenir du défunt que chérit le survivant.

J'affirme qu'il n'y a point à s'inquiéter ici par rapport au défunt, et que celui-ci n'a aucun intérêt à la question. Les vivants doivent désirer anxieusement, comme je le ferais moi-même, n'être cause d'aucun préjudice après leur mort ; mais, lorsque nous sommes morts, je dis que nous ne pouvons avoir rien à souhaiter à ce sujet. Qu'y a-t-il de mieux à faire avec le mort ? c'est là une question qui intéresse les vivants et, pour ceux-ci, elle est capitale. Quand la terre était peu peuplée et quand il n'y avait pas de grandes agglomérations d'hommes vivant dans un étroit voisinage, la question n'était pas très-importante ; sa solution pouvait être remise à plus tard et pouvait être subordonnée aux sentiments de toutes sortes. Mais le rapide accroissement de la population force à le prendre en considération, par suite surtout de la tendance de l'homme à vivre dans des cités populeuses. Il n'y a pas à prouver, car le fait est trop évident, que le mode actuel d'ensevelir les morts, disons-le mot, de les enfouir au-dessous de la surface du sol, est plein de dangers pour les vivants.

De ce qu'à une époque récente la sépulture *intra muros* a été interdite, ce n'est que le premier degré d'une série de réformes qui doivent se faire.

A l'époque présente (1873), nous qui vivons dans les villes, nous échappons à beaucoup de dangers parce que nous avons choisi une certaine distance (5 à 10 milles) de tout centre populeux où nous envoyons nos morts pour y être enterrés : mais ils y gisent pour empoisonner nos arrières-petits enfants, qui trouveront l'eau de leurs sources polluée par ces restes, alors que les habitations se seront forcément rapprochées de ces localités aujourd'hui distantes ; il n'y a là qu'une question de temps. Si donc l'enfouissement dans le sol est certainement nuisible, soit maintenant, soit plus tard, le temps n'est-il pas venu de discuter la possibilité de le remplacer par un meilleur procédé ? Nous ne pourrions trop tôt cesser de faire mal et d'apprendre à faire bien. Ce n'est certes pas une faute sociale sans importance que de semer des germes de maladie et de mort, en nous inquiétant seulement d'avoir la certitude que ces germes ne causeront pas de graves inconvénients à notre propre génération. On peut concéder, pour répondre par avance à une objection, qu'il se peut que les corps enfouis aujourd'hui auront perdu en grande partie, si ce n'est en totalité, leurs propriétés malfaisantes, quand le sol qui les reçoit sera de nouveau exposé aux rayons du soleil ; ce qui n'est pas d'une certitude abso-

(1) La sépulture à la mer est une forme d'exposition, le cadavre étant rapidement dévoré par les animaux marins.

lue. Mais on ne peut nier que les chances de sûreté diminuent chaque année et qu'avant longtemps les puits et les cours d'eau, si utiles aux vivants, seront pollués partout où nous enterrons nos morts dans ce pays. Donc, puisque tout corps enterré doit, après un temps plus ou moins long, faire partie de la vie végétale, pourquoi le laisser, comme c'est le plus souvent le cas, être la cause d'une infinité d'accidents par la prolongation du temps de sa transformation?

Qu'il nous soit permis maintenant de considérer notre sujet au point de vue économique, car il a plus d'importance qu'on pourrait le supposer au premier abord. En tous cas, que nous le voulions ou non, c'est une question économique, dont l'étude peut sans doute répugner à certains esprits, mais qu'on doit cependant étudier avec respect et convenance. Dans ces conditions, la question reste strictement une question de première nécessité dans le système économique d'une contrée populeuse.

La nature veut que notre corps se détruise, que nous le désirions ou non : elle destine les éléments matériels de notre corps à passer par le règne végétal pour servir à nourrir quelque autre organisme animal, qui aura pris notre place. Ce qu'elle veut, nous devons y obéir; nous ne pouvons y mettre obstacle et nous devons subir son grand dessein. *Croissez et multipliez*, c'est là sa loi première et constante; aussi tout ce qu'elle enfouit dans le sol ne doit pas le corrompre et ne pas donner de fruits, mais doit être utilisé, sans perte de temps, pour le bénéfice des vivants affamés. La nature ne cache pas *le talent* qui lui a été confié, et nous, ses serviteurs, non-seulement nous ne le faisons pas fructifier, mais nous obstruons ses voies et nous retardons l'exécution de sa volonté.

Faut-il en donner une preuve pratique? Rien de plus aisé. Londres, d'après le recensement de 1871, avait une population de 3,254,260 individus dont 80,430 moururent dans l'année. Je suis arrivé, après avoir fait le calcul avec le plus grand soin, à cette conclusion que la quantité de résidu d'os et de cendres, qu'on aurait obtenu par une combustion parfaite de tous ces cadavres enterrés, est, en poids, d'environ 206,820 livres. La valeur argent de ces matières solides, ainsi réduites, est très-considérable; car ce résidu terreux des os peut être considéré comme représentant six à sept fois son poids d'os desséchés mais non brûlés, comme ceux qu'on trouve généralement dans le commerce. La quantité des autres matières solides transformables par la calcination en nourriture gazeuse des plantes, et rendue inutilisable par l'enfouissement pour un temps, disons de cinquante à cent ans ou plus, est d'environ 5,584,000 livres, dont la valeur est presque incalculable et est certainement énorme comparée avec la précédente.

Or, ceci ne s'applique qu'à la population de la métropole seule. Le Royaume-Uni, pour la même année, possédait 31,483,700 habitants, soit environ dix fois la population de Londres. Admettons que la mortalité ne soit pas absolument aussi considérable, le total serait, en tout cas, en deçà de toute évaluation possible, si on multipliait par neuf pour connaître la quantité du produit économique utilisable que, chaque année, on détourne pour une longue suite d'années de sa destination finale par notre mode actuel de sépulture.

Ajoutons qu'à cette perte continue de produits si utiles pour la vie organique, et qui doit être compensée sous peine de l'extinction de notre population, il faut une compensation; l'achat de matières analogues, tirées d'autres contrées moins populeuses que la nôtre et pouvant, à l'époque actuelle, s'en passer. Or, la somme nécessitée pour cet achat ne peut être évaluée à moins d'un demi-million de livres sterling par an (12,500,000 francs) (1).

Peu de personnes, je crois, se doutent que ces importations d'os de l'étranger nous sont impérativement commandées parce que nous conservons nos propres ossements à 6 pieds au-dessous de la surface du sol.

---

(1) La valeur des os importés dans le Royaume-Uni, et dont la plus grande partie est employée comme engrais, a été en :

1866.....	409,590 livres sterling	=	10,239,750 francs.
1869.....	600,029 —	=	15,000,725 —
1872.....	753,185 —	=	18,828,376 —

(*Statistical Abstract.*, 20 nov. Spootiswoode, 1873.)

Nous payons fort cher pour l'achat et aussi pour le transport des os de l'étranger, tandis que nous enfouissons les nôtres, non pas près de la surface où ils pourraient être utiles, mais profondément ; là où ils ne sont pas absolument inutiles, mais où ils infectent les eaux qui nous servent de boissons. Pour obtenir un résultat aussi absurde, si ce n'est fâcheux, nous dépensons avec prodigalité des sommes folles. Je veux parler des sommes énormes qu'on perd à pratiquer les funérailles d'après la coutume actuelle, partie de la question que je ne puis passer sous silence.

Pour les funérailles de 80,000 individus décédés à Londres l'année dernière, prenons une dépense moyenne de 10 livres sterling (250 francs) par tête, et cette évaluation n'est certainement pas exagérée. 800,000 livres sterling (20,000,000 francs) doivent donc être considérées comme absolument perdues, car cette dépense tient à notre mode de funérailles. Aussi nous payons des deux côtés et doublement notre folie.

Alors, que propose-t-on de substituer à ce mode de sépulture? La réponse est simple et facile. Faire ce qui se fait dans toute œuvre bonne, suivre les indications de la nature ; et en les suivant, opérer mieux et plus rapidement. Par exemple, quand le corps est malade, la nature le débarrasse quelquefois de la partie malade pour sauver la vie, au moyen d'efforts lents et désordonnés, et produisant de grandes souffrances. Le chirurgien agit dans la même voie, mais en l'améliorant. Beaucoup des agents de la nature sont puissants et ont une action extrême et dangereuse ; nous ne pouvons les arrêter, mais nous les adoucissons, les dirigeons et en faisons nos serviteurs les plus utiles. Dans la circonstance présente, imitons-la encore. A la place des procédés de décomposition naturellement lents et désagréables, que nous avons rendus plus lents et plus désagréables et non moins répulsifs par le procédé que nous avons adopté, prenons un moyen plus rapide et s'accomplissant sans danger pour les vivants. Ce qui, dans ce cas particulier, était l'œuvre de semaines et de mois peut parfaitement s'opérer en une heure ou deux.

Le problème à résoudre est celui-ci : étant donné un cadavre, le réduire en acide carbonique et ammoniaque et en ses éléments minéraux rapidement, sans inconvénients et sans rien de désagréable.

On peut facilement obtenir ce résultat au moyen d'un fourneau convenablement construit, permettant de condenser le gaz au dehors, sans odeur désagréable, tandis que les principes minéraux restent dans un creuset. Les gaz seront bientôt absorbés par les plantes et les arbres, et les cendres peuvent être conservées en tout ou en partie dans une urne, ou peuvent être répandues sur les champs, ce qui est leur destination la plus naturelle. Il n'est pas besoin de parfums ni de baumes, comme pour les bûchers des Grecs et des Romains, pour cacher les effluves d'un corps brûlé en plein air. La science moderne peut répondre à la tâche de faire disparaître un cadavre d'une grande cité sans occasionner aucun inconvénient ; nous n'aurons même pas à supporter d'émanations comme celles de beaucoup de fabriques, qui souillent l'air et les eaux.

On a dressé des plans pour l'accomplissement de ce travail, mais la discussion du sujet doit seule nous occuper ici. En traitant par cette méthode nos cadavres, nous restituerons, sans délai, des millions au sein de notre mère la terre, qui nous rendra de larges récoltes comme intérêt de notre dépôt. Qui peut donc maintenant douter que ce soit là une question d'économie sociale pour les habitants de ce pays? Mais ce n'est pas une raison pour ne pas l'étudier au point de vue du sentiment.

Que peut opposer le sentiment à ce procédé? Voyons ce qu'il en est.

Si hardi que je puisse être, pourrais-je tracer une esquisse fidèle de l'horrible tableau de ce qui arrive aux restes mortels des êtres chéris que nous avons perdus? La description en serait trop profondément dégoûtante pour être publiée. Je m'abstiens donc de retracer les diverses phases des phénomènes qui se succèdent si rapidement et si douloureusement dès que la dernière heure est expirée, alors que le corps dort dans la beauté du sommeil de la mort (*she lay beautiful in death*).

Ce doit être un crime de détruire tant de charmes auxquels je fais allusion, et cependant la nature ternit impitoyablement et rapidement son chef-d'œuvre pour accomplir sa grande œuvre! Les sentiments du survivant, en vue de préserver la beauté de forme et l'ex-

pression, seraient, si une telle chose était possible, suffisants, je le confesse, pour annihiler l'argument basé sur l'utilité, si puissant soit-il. Mais un aperçu de la réalité de ce qui se passe jusqu'à ce que le corps soit enterré fera disparaître, en un instant, tout espoir d'arriver à ce résultat. Bien plus, il fera naître une forte répugnance à l'horrible idée que nous serons quelque jour aussi horribles et répugnants, et on peut dire si dangereux ; répugnance que nous pourrons vaincre seulement par la ferme croyance qu'après la mort la condition du corps est parfaitement indifférente à celui qui l'animait. Certainement, si nous, les vivants, s'il nous était permis de choisir la condition de notre corps après la mort, nous ne pourrions que désirer et choisir un état physique qui ne fût ni répugnant en lui-même, ni nuisible aux autres.

Il y a une raison de crainte douloureuse, nous le savons, dont on parle peu, il est vrai, mais que quelques personnes sentent vivement à de certains moments et dont l'horreur leur est inexprimable : c'est la crainte d'un ensevelissement prématuré, par suite de quelque léthargie prise pour la mort, et qui ferait que le réveil se ferait trop tard. Heureusement, de tels faits doivent être excessivement rares, surtout dans ce pays, où il s'écoule un long laps de temps entre la mort et les funérailles, et cette crainte est sans fondement. Cependant, la conviction qu'un tel cas peut se présenter, ce qu'on ne peut nier absolument, sera toujours la source de graves soucis pour certaines personnes. Mais avec la crémation, pas de catastrophes possibles de ce genre, et l'action complète du procédé bien exécuté rendrait la mort instantanée et non douloureuse, si, par mauvaise chance, un individu dans ces conditions y était soumis. Mais la garantie contre ce danger sera doublée, car il sera nécessaire de faire un examen attentif du corps entier avant de procéder à la crémation, tandis qu'un tel examen n'est pas possible dans l'état actuel.

Pour répondre à une objection possible au remplacement de l'enterrement par la crémation, qu'il me soit permis de dire que celle-ci ne gêne pas plus le service religieux des funérailles que l'enterrement, et que même elle s'y associe mieux. Jamais les solennelles et touchantes paroles : *Que les cendres retournent aux cendres, que la poudre retourne à la poudre,* ne seront mieux appropriées que sur un cadavre qui va être déposé dans la fournaise ; et, d'autre part, par métaphore, le dispersement de presque tout le corps dans l'atmosphère, sous forme éthérée de matières gazeuses, suggérera mieux l'idée d'une autre vie plus brillante que le dépôt du cadavre dans l'horrible prison d'une tombe.

Je ne me propose pas de décrire ici les moyens employés, ou le meilleur système qu'on pourrait employer pour assurer une rapide et complète combustion du cadavre, bien que je puisse dire beaucoup à ce sujet (1). Certainement il y a encore de nouvelles expériences et

(1) Beaucoup de personnes m'ont exprimé l'opinion que j'aurais dû, dans mon premier travail, donner la description de ce que je croyais être le meilleur moyen de pratiquer la crémation. Dois-je ajouter aussi que tel était le désir de l'éditeur de ce journal ? J'ai pensé, cependant, alors que je me proposais à donner le renseignement en question, qu'il n'était pas possible de le faire avant de connaître l'accueil que le public ferait à mon projet, et que peut-être ce serait dépasser les bornes que de donner la description du procédé par lequel chaque lecteur pourrait opérer lui-même. Je pense que cette réticence était prudente, bien que peut-être elle n'eût pas été nécessaire.

Je crois me devoir à moi-même de dire qu'avant même la publication de mon premier article, j'avais presque terminé un plan pour brûler deux mille corps par semaine à Londres (le nombre des morts étant actuellement d'environ seize cents) et que j'avais eu le plaisir de constater que ce ne serait pas une tâche difficile à remplir, et que cela pourrait se faire sans aucun préjudice ou inconvénient.

Sans entrer dans tous les détails, je donnerai un essai que j'ai fait pour réduire, par la chaleur, un corps à ses éléments ultimes. Tout d'abord, je dois prier le lecteur de bannir de son esprit toutes les allégations portées par M. Holland contre la pratique de la crémation, et qui ne sont basées que sur l'opinion qu'il s'était faite de ce que ce procédé devait être. Il établit qu'il serait nécessaire de réclamer la haute direction d'une classe d'hommes dont il ne serait presque jamais possible d'obtenir les services dans ce but, puisqu'il est évident qu'une incinération mal dirigée serait choquante au plus haut degré et que ce cas ne serait pas rare. Le premier point veut à peine qu'on le conteste ; mais le dernier membre de phrase est absolument sans fondement et je le défie de pouvoir fournir une preuve à l'appui de la grave allégation qu'elle contient.

Un puissant fourneau à réverbère réduira le corps d'un homme, d'un poids et d'une taille moyenne, en

recherches pour améliorer pratiquement le procédé, surtout s'il doit être appliqué sur une grande échelle. On a déjà fait quelque chose en ce sens et avec d'excellents résultats; je veux parler des récents résultats obtenus par le docteur Brunetti, professeur d'anatomie pathologique à l'Université de Padoue. Ils avaient été déposés à l'Exposition de Vienne, où j'ai pu les examiner avec soin. Le professeur Brunetti avait exposé le résidu d'un corps et de portions de corps sur lesquels il avait pratiqué la crémation par divers procédés, et on peut

moins d'une heure et ne laissera qu'un léger résidu de portions blanches et terreuses. J'ai moi-même procédé à la combustion de deux corps entiers, l'un petit, émacié et du poids de 47 livres, l'autre du poids de 140 livres, non émacié et en possède les produits : l'un, pour le premier corps, pesait 1 livre 3/4, l'autre pesait environ 4 livres. La première opération s'est faite en vingt-cinq minutes, la seconde en cinquante minutes; on n'a pas perçu la moindre odeur. Vraiment, c'est là une chose impossible et il n'y a pas eu la moindre difficulté à l'obtenir.

Les restes que nous avons décrits n'ont pas été retirés avant que toute l'opération fût terminée, et rien, soit à l'œil, soit à l'odorat, ne peut être plus pur qu'ils ne sont, et rien ne donne moins l'idée d'une destruction ou d'une décomposition. C'est un sublimé raffiné et non un produit de rebut que j'ai sous les yeux. Ces expériences ont été faites devant plusieurs personnes et parmi les assistants, à la seconde opération, se trouvait le docteur Buchanan, le célèbre médecin du Local Government Board, qui peut attester la réussite complète du procédé.

Dans les expériences indiquées plus haut, les gaz qui passent dans la cheminée du fourneau pendant les trois ou quatre premières minutes sont nuisibles; mais, après ce temps, ils ne le sont plus et on ne voit plus de fumée, Mais ces gaz délétères ne peuvent sortir par aucune cheminée et doivent passer à travers un second fourneau où ils sont entièrement détruits; la cheminée de ce deuxième fourneau ne donne aucune fumée, et aucun produit organique ne peut s'échapper par là. On obtient ainsi une combustion complète. Il n'est pas nécessaire d'avoir une cheminée élevée, comme il en existe une à l'endroit où la crémation s'opère. Un petit jet de vapeur activant le tirage dans une cheminée basse est tout ce qui est nécessaire. Si on opérait la crémation sur une large échelle, on pourrait également utiliser le second fourneau pour la crémation et ses produits passeraient par un autre fourneau, et ainsi de suite sans limites.

Des expériences ultérieures, faites par une autre méthode, ont donné un succès encore plus complet. Au moyen d'un des fourneaux de l'invention du docteur W. Siemens, j'ai obtenu une combustion encore plus rapide et plus complète que d'abord : le corps employé était une preuve sérieuse de la puissance de l'appareil, car il ne pesait pas moins de 227 livres et n'était pas émacié. Il fut placé dans un vase cylindrique d'environ 7 pieds de long sur 5 à 6 de diamètre, dont l'intérieur avait été chauffé à environ 2000° Fahrenheit. La surface intérieure du cylindre est unie, presque polie, et elle n'a pas reçu d'autre matière solide que le corps. Donc, le produit ne peut être que les cendres du corps; aucune substance étrangère ne peut y être introduite, et il n'y a au voisinage ni houille ni autre combustible solide; il n'y a rien qu'un hydrocarbure chauffé et sous forme de gaz, et de l'air chaud. Rien ne se voit dans le cylindre avant de l'employer. L'intérieur paraît d'un blanc pur, l'enveloppe étant chauffée à la chaleur blanche. Dans ce cas, les gaz dégagés par le corps, très-abondamment d'abord, passeront dans une chambre fortement chauffée à travers des milliers d'interstices faits par des briques à feu, disposées dans toute la chambre en treillage pour diviser avec grand soin le courant, le rendre moins rapide et le mettre en contact avec une surface immense chauffée.

Par ce moyen, les gaz s'oxydèrent très-rapidement et il n'est pas sorti un atome de fumée par la cheminée; il n'y a pas besoin, par cette méthode, d'un second fourneau pour détruire les matières dangereuses, car il ne s'en échappe aucune. L'opération se fit en cinquante-cinq minutes et les cendres, qui pesaient environ 5 livres, furent facilement retirées.

L'appareil est un très-petit spécimen du fourneau du docteur Siemens, dont le principe est bien connu des ingénieurs et en général des hommes de science, et il n'est pas nécessaire de le décrire ici.

Je dois ajouter, sans que cela puisse avoir la moindre influence sur la valeur des résultats, que toutes mes expériences ont été faites sur des animaux inférieurs.

Pour donner un aperçu général du système à suivre quand la crémation sera généralement appliquée, je dois faire les remarques suivantes :

Quand la mort arrive et que les certificats nécessaires ont été fournis (à ce sujet, je ferai un peu plus loin une remarque importante), le corps est placé dans une caisse de bois léger, puis dans un réceptacle extérieur propre à figurer aux cérémonies religieuses ou ailleurs. Puis, quand le temps réglementaire est expiré, on conduit le corps au lieu où doit se faire la crémation. Là, rien n'est visible pour la personne ou les personnes qui accompagnent le défunt que le dépôt d'une caisse dans un petit compartiment et la fermeture de la porte dessus.

Le corps est introduit dans la chambre chauffée où il reste une heure jusqu'à ce que toute l'opération soit terminée; les cendres sont alors mises à la disposition de la famille.

résumer ainsi les résultats de sa dernière expérience. Pour incinérer le corps entier d'un homme adulte, il a fallu trois heures et demie ; les cendres et les os pesaient environ 1k.70 ; ils étaient d'un beau blanc pur et contenus dans une boîte de verre d'environ 12 pouces de long sur 8 de large et 8 de profondeur. La quantité de bois nécessaire pour obtenir l'incinération absolument complète peut être estimée à environ 150 livres, ayant coûté 1 florin 20 kreutzer, environ 3 fr. 30 c. La boîte était marquée n° IX dans une vitrine qui portait le n° 4149 du Catalogue italien.

Dans une vitrine voisine était un spécimen de momification par le procédé le plus récent et le plus parfait. Par une série d'actions chimiques, on avait cherché à conserver au corps l'apparence naturelle de la vie, au point de vue de la couleur et de la forme. Le résultat paraît admirable pour conserver des préparations anatomiques et pathologiques ; mais, dans mon opinion, il est loin de la perfection, en ce qui a rapport à la face et à la main. L'effet obtenu rappelle une figure de cire mal peinte et mal modelée, et il n'y a aucune expression vivante ; aussi l'impression doit-elle être très-désagréable pour le survivant.

Pour en revenir à la crémation, il y a déjà de nombreuses considérations en sa faveur qu'on pourrait faire valoir, mais je n'en citerai qu'une : c'est l'opportunité qu'elle offre d'éviter le cérémonial lugubre et coûteux qui, le plus souvent, entoure nos restes après la mort. Que de fois le mince avoir de la veuve et de l'orphelin est-il amoindri pour témoigner, d'une manière bien peu nécessaire, de leurs respects pour la mémoire du défunt, par l'étalage de panaches et de draperies de velours sur une argile inconsciente ! Et aussi que de désagréments pour les vivants qui assistent tête nue, les pieds dans la boue, soumis aux intempéries de la saison à notre mode actuel de sépulture ! Que de fois les derniers hommages rendus à un mort ont occasionné de nouveaux décès parmi les assistants !

Sans doute, on ne doit pas s'attendre à ce qu'il se fasse actuellement un grand changement dans le courant des idées du public, ou mieux dans les idées conventionnelles qui, au point de vue de la sépulture, sont si communément acceptées et si intimement liées avec les sentiments d'affection et de respect pour le défunt. Pour beaucoup de gens, tout changement dans ce qui a rapport aux funérailles passera pour une intervention sacrilége.

Des milliers de personnes se complaisent dans les profondes émotions, ayant rapport à la fois avec le passé et avec le futur, par la route du *Campo-Santo*, ou du *jour des morts*, et beaucoup d'entre elles seront longues à savoir que, si elles désirent conserver les restes aimés, ou offrir un tribut de dévotion à une châsse, la crémation, tout aussi bien si ce n'est mieux que l'enterrement, peut satisfaire à leur désir. D'autre part, je sais combien sont nombreux ceux qui, soit ici, soit à l'étranger, demandent seulement à être assurés que la crémation peut se faire d'une manière pratique pour déclarer qu'elle a leur préférence et pour la substituer au procédé actuel qu'ils trouvent défectueux et répulsif. Quelques personnes pourront examiner le procédé par des expériences subséquentes et voudront bien s'assurer de la possibilité de l'employer sur eux-mêmes ; certainement de tels exemples appelleront l'attention et ne manqueront pas de hâter l'adoption de ce que je me crois en droit d'appeler le *traitement normal des corps après la mort*, en remplacement du système artificiel actuel.

Dans un second article publié sur le même sujet, sir Henry Thompson a réfuté diverses objections qu'avait soulevées son premier travail, et nous pensons devoir donner ici les principales, en laissant de côté une polémique qui ne pourrait intéresser les lecteurs français.

..... Je désire donner encore quelques explications sur une question très-importante qui a rapport à la garantie que la Société perdrait contre la recherche des poisons, si les cadavres sont brûlés, car il ne serait pas possible de représenter le corps pour y faire les recherches nécessaires. Mais je pense que, eu égard à l'avantage que la majorité retirera de ce nouveau procédé, quand même un petit nombre d'empoisonnements, et ils forment l'infime minorité, échapperait, il y aurait encore lieu de préférer la crémation au système actuel de sépulture. Ce nombre serait d'ailleurs singulièrement amoindri si partout, ce qui n'existe pas en Angleterre, on établissait un système de *médecins vérificateurs des décès*, comme cela a lieu à Paris.

D'ailleurs, ne pourrait-on pas, sans que les dépenses soient aussi grandes que par le procédé d'enterrement actuel, conserver dans un récipient l'estomac et une partie d'un des viscères pendant un temps plus ou moins long, disons quinze à vingt ans, ce qui donnerait un moyen, au moins aussi commode que l'actuel, de pouvoir faire les recherches sans recourir à l'exhumation? Rien ne pourrait mieux arrêter la main du criminel que l'idée que les preuves de son crime, au lieu d'être enfouies dans une tombe, sont conservées dans un établissement officiel, où on peut le retrouver à tout moment. Du reste, je ne pense pas que cette précaution même fût nécessaire, car, dans tous les cas où il y aurait doute sur la cause de la mort, on pourrait surseoir à la crémation et faire toutes les recherches nécessaires.....

..... En résumé, la crémation ne nécessite rien qu'un appareil convenablement disposé et qu'il n'est pas difficile de construire. Un appareil de cette sorte permet d'opérer rapidement et sans inconvénient, n'exige qu'un espace restreint et n'oblige qu'à une opération peu difficile à exécuter.

Non-seulement la crémation est compatible avec les cérémonies religieuses, mais elle permet de les accomplir plus facilement et avec moins d'inconvénients, pour l'assistance, que dans un cimetière. C'est ainsi que l'enterrement se fait en plein air et laisse exposées à l'intempérie des saisons les personnes qui y assistent, tandis que la crémation devra se faire dans un édifice qui peut être construit avec toutes les dispositions nécessaires pour la satisfaction des assistants.

La crémation détruit instantanément tous les principes infectieux dont le corps peut être chargé et, par conséquent, exclut la possibilité d'effluves ultérieures malsaines pour les vivants. Toute cause d'infection cesse au moment même où l'opération commence. Le but de la crémation est d'éviter la putréfaction.

D'autre part, la pratique de l'enterrement ne peut être faite sans des risques sérieux pour les vivants, et il faut de grandes précautions pour les éviter dans l'état actuel de population de nos contrées. Elle exige des cimetières coûteux, spacieux, parfaitement isolés des localités habitées, pour les rendre, autant que possible, non dangereux. La pratique actuelle contribue à rendre la décomposition et la putréfaction aussi longues que possible avec tous les dangers qui s'y rattachent ; et le mieux qu'on puisse faire valoir en sa faveur, c'est qu'elle a donné, en un grand nombre d'années, par un procédé injurieux pour la santé, un résultat que la crémation donne sans danger en une heure.

SUR LA FABRICATION DU CHLORE.

Par M. W. Weldon, F. C. S. (1).

Extrait et traduit de l'anglais pour le *Moniteur scientifique*, par M. N. Gremet.

Deux sortes de recherches contribuent au progrès des arts industriels : celles qui s'occupent de l'étude des phénomènes naturels, à un point de vue purement scientifique, et celles, moins abstraites, toutes pratiques, qui étudient ces conquêtes de la science pure en vue des applications dont elles sont susceptibles et s'efforcent d'y trouver une nouvelle source de bien-être ou d'agréments pour l'humanité.

L'industrie du chlore diffère de toutes les autres grandes industries, la plus récente, celle des couleurs minérales exceptée, en ce qu'elle procède exclusivement de la première de ces deux sortes de recherches. Mais avant de l'étudier en détail, avant d'examiner les trois grandes découvertes qui lui ont donné naissance, — découverte du corps appelé chlore, découverte de son mode le plus avantageux de préparation, découverte de ses propriétés si

(1) Nous avons dû faire de nombreuses coupures dans ce mémoire ; et tout en nous astreignant à suivre le texte aussi fidèlement que possible, nous avons supprimé tous les détails élémentaires inutiles à l'intelligence du procédé.

précieuses et si largement utilisées, — il est intéressant de nous rendre bien compte de la merveilleuse transformation qu'a subie l'Angleterre, grâce à ce résultat des admirables recherches de science pure de l'aide-pharmacien suédois, Scheele, d'immortelle mémoire.

Un siècle à peine s'est écoulé, et la valeur annuelle des articles de coton fabriqués en Angleterre s'est élevée d'un peu moins de 200,000 livres sterling à 100 millions.

Cette merveilleuse prospérité de la plus grande de nos industries a rejailli sur toutes les autres; aussi a-t-on vu la population s'accroître dans une énorme proportion, tandis que la richesse et le bien-être publics suivaient la même gradation.

Sans doute, les inventions mécaniques ont contribué pour une large part à ce résultat; mais ni la machine à vapeur, ni la machine à carder, ni la mull-Jenny, ni les métiers à tisser mécaniques, ne pouvaient produire notre moderne Manchester; Manchester est né de la découverte de Scheele. C'est en effet grâce à ses recherches de science pure qu'aujourd'hui l'on peut achever en quelques heures, dans un atelier, dans une ville, en toute saison et sous tous les climats, cette opération du blanchiment, la plus essentielle des préparations que doivent subir, pour la vente, la plupart des articles de coton. Autrefois, au contraire, cette opération exigeait au moins quatre mois; elle ne pouvait s'effectuer qu'en rase campagne, elle ne donnait de bons résultats qu'en certaines saisons et sous certains climats, sous des climats tout autres que celui de l'Angleterre; de plus, elle enlevait à l'agriculture une immense étendue de prairies.

La découverte du chlore et celle de son action décolorante sur les matières végétales ont donc contribué puissamment au progrès des arts industriels; mais là ne s'est pas bornée leur influence : elles ont encore rendu les plus grands services à l'imprimerie en fournissant les moyens de fabriquer le papier blanc en quantité illimitée.

Malgré la production continuellement croissante de tissus blanchis d'origine végétale, et, par conséquent, de chiffons blancs, la quantité de papier qu'on pouvait retirer de cette source était loin de suffire aux besoins de l'imprimerie. Aujourd'hui, à l'aide du chlore, on peut utiliser pour la fabrication du papier blanc non-seulement les chiffons colorés, mais encore la paille, le bois, les déchets de jute (1), l'*Esparto grass*, et même des matériaux de moindre valeur.

On peut prétendre (mais pour nous ce n'est pas notre opinion) qu'on eût pu produire sans le secours du chlore et aux mêmes conditions de bon marché, tout autant de livres et de journaux qu'on en imprime aujourd'hui; mais il est certain qu'on n'aurait obtenu que des produits de qualité inférieure, peu séduisants à l'œil et peu commodes, puisqu'il aurait fallu imprimer sur des papiers plutôt brunâtres que blancs, assez mal décolorés enfin pour rendre toute lecture rapide impossible.

L'histoire de la science nous offre une foule d'exemples de recherches purement spéculatives, source féconde d'applications utiles et de bien-être pour l'humanité, entreprises par ces hommes désintéressés qui n'ont jamais rien sollicité ni rien reçu, et qu'a seule soutenus dans leurs travaux cette noble ambition des intelligences supérieures, l'ambition d'étendre le domaine des connaissances humaines et de connaître quelque nouveau phénomène de ce merveilleux univers au milieu duquel nous vivons. Mais si remarquables que soient ces recherches, nous n'en connaissons pas, nous ne craignons pas de le dire, quoique notre opinion soit loin d'être l'opinion générale, nous n'en connaissons pas qui méritent mieux la reconnaissance de l'humanité que celle d'où est née l'importante industrie qui nous occupe et que nous allons essayer de vous faire connaître dans sa phase la plus récente.

C'est en étudiant la nature et les propriétés d'un minéral noir que Scheele fit sa grande découverte.

Ce minéral noir est maintenant connu dans le commerce sous le nom de manganèse; il contient une large proportion du composé que les chimistes nomment peroxyde de manganèse. Scheele traita ce minéral par tous les réactifs connus de lui, et il en vint à le faire bouillir avec de l'acide chlorhydrique. Il observa alors le dégagement d'un gaz verdâtre, d'une odeur pénétrante, exerçant sur les organes respiratoires une action pernicieuse et

(1) Chanvre de Calcutta.

douloureuse, attaquant tous les métaux et détruisant la matière colorante des fleurs et des feuilles vertes. Il nomma ce gaz *acide muriatique déphlogistiqué*, dénomination que Sir Humphry Davy, plus tard, remplaça par celle de chlore, mieux en rapport avec la nature de ce corps.

L'idée d'une application pratique des propriétés décolorantes du chlore ne vint pas à Scheele lui-même, mais à Berthollet, quelque dix ou douze ans plus tard, en répétant les expériences de Scheele. Berthollet était alors directeur des Gobelins, et, en cette qualité, il était chargé de surveiller les opérations de teinture et de blanchiment. Ayant remarqué qu'une solution de chlore décolorait comme le gaz lui-même, il pensa qu'une rapide immersion dans une telle solution pourrait peut-être remplacer la longue exposition au soleil et à l'air, par laquelle, jusqu'alors, on avait blanchi tous les tissus d'origine végétale.

En songeant à l'influence qu'a exercée l'industrie du chlore sur le développement des applications de la machine à vapeur, il est extrêmement curieux de remarquer que c'est par James Watt que l'idée de Berthollet a été introduite en Angleterre. La première pièce d'étoffe blanchie au chlore, dans la Grande-Bretagne, l'a été sous la direction de Watt, dans la blanchisserie de son beau-père, près de Glascow, en 1787, date de la mort de Scheele!

Le procédé se propagea bientôt par toute la Grande-Bretagne, mais il avait à lutter contre deux graves inconvénients. En premier lieu, la dissolution chlorée n'étant pas pratiquement transportable, chaque industriel devait fabriquer celle nécessaire à sa consommation; en second lieu, cette dissolution, à cause de la facilité avec laquelle elle abandonnait son chlore, était extrêmement nuisible aux ouvriers. Beaucoup de tentatives furent faites pour remédier à ces désavantages. Enfin, en 1798, M. Charles Tennant, de Glascow, découvrit que la chaux éteinte et sèche avait la propriété d'absorber plus de la moitié de son poids de chlore gazeux et donnait un produit, — si connu depuis sous le nom de poudre de blanchiment, — pouvant être emmagasiné et transporté avec la plus grande facilité, et fournissant avec l'eau une solution décolorante qui offrait tous les avantages de l'eau chlorée, sans en avoir les inconvénients.

Dans les premiers temps de sa découverte, la poudre de blanchiment se vendit 1 fr. 80 la livre anglaise; aujourd'hui son prix est d'environ 240 francs par tonne, soit un peu plus de 10 centimes la livre. La quantité de ce produit et de son équivalent en chlorate de potasse fabriquée annuellement en Angleterre s'élève à 100,000 tonnes, ce qui représente une valeur de 1 million de livres sterling. C'est un peu plus des deux tiers de la quantité de chlore fabriquée dans le monde.

La matière première employée pour cette fabrication est la substance universellement connue sous le nom de sel commun. La Grande-Bretagne est très-riche en gisements de ce sel minéral. Ainsi, dans certaines parties du Cheshire, on en rencontre ayant plus de 200 pieds d'épaisseur sur une superficie de plusieurs milles. Aussi cette substance est-elle en Angleterre d'un bon marché inconnu à tout autre peuple du monde. Ce bon marché est une des causes qui ont le plus contribué au développement tout exceptionnel qu'a pris dans notre pays l'importante industrie du chlore.

Dans l'état actuel de l'industrie, le chlore n'est pas directement retiré du sel marin; on l'obtient par deux opérations successives, dont la première consiste dans la décomposition du chlorure de sodium par l'acide sulfurique et a pour résultat la production d'acide chlorhydrique.

Sans entrer dans les détails de la fabrication de l'acide chlorhydrique, nous mentionnerons ici des expériences que l'on fait actuellement dans le but de supprimer la fabrication préalable de l'acide sulfurique et d'obtenir l'acide chlorhydrique directement au moyen des pyrites et du sel marin.

MM. James Hargreaves et Thomas Robinson of Widnes ont essayé depuis plusieurs années de produire du sulfate de soude d'une part, de l'acide chlorhydrique de l'autre, par la réaction directe sur le sel marin d'un mélange d'acide sulfureux, d'air et de vapeur d'eau. Ce mélange renferme, comme on le voit, tous les éléments qui, par leur réaction, produisent l'acide sulfurique dans les chambres de plomb, moins l'élément très-coûteux de ce procédé, les produits nitreux.

La première opération de la méthode de MM. J. Hargreaves et T. Robinson consiste à mouiller le sel marin avec de l'eau, à l'étendre ensuite sur des plaques de fer légèrement chauffées en dessous, de manière à le dessécher très-lentement. On obtient ainsi des masses de sel très-dures, mais très-poreuses ; on les concasse à l'aide d'une machine en petits morceaux, de grandeur uniforme, dont on remplit des cylindres de fonte de fer d'environ 10 à 15 pieds de diamètre sur 10 à 12 de hauteur. Ces cylindres sont verticaux et peuvent être chauffés extérieurement.

Lorsque le sel qu'ils renferment a atteint la température de 800° Fahrenheit, on injecte au travers de sa masse un mélange de vapeur d'eau, d'air et de gaz provenant du grillage de pyrites. On emploie une série de six à dix cylindres, et l'on s'arrange de manière que les gaz entrant par le sommet du premier sortent par le fond du dernier, après avoir traversé successivement tous les cylindres du sommet à la base. Le mélange gazeux n'agit pas sur le sel à une température inférieure à 800° Fahrenheit ; mais, à ce moment, les réactions se produisent et elles persistent sans qu'il soit besoin de continuer à chauffer extérieurement ; la chaleur des gaz et celle due à l'action chimique suffisent à maintenir la température nécessaire au succès de l'opération.

Lorsque le sel du premier cylindre est complétement converti en sulfate de soude, on l'enlève et on le remplace par une nouvelle quantité de chlorure de sodium. Puis on remonte l'appareil de manière que le cylindre qui était le second de la série devienne le premier, et, le premier, le dernier. Il faut de quinze jours à trois semaines pour la conversion complète du sel du premier cylindre en sulfate de soude ; mais, après cette première période, on obtient facilement la transformation du premier cylindre en quelques jours, quelquefois même en un jour, suivant le nombre de cylindres employés.

La réaction qui se produit peut se représenter par :

$$2\,NaCl + SO^2 + O\,(\text{de l'air}) + H^2O = Na^2SO^4 + 2\,HCl.$$

L'acide chlorhydrique est condensé par les procédés ordinaires.

Depuis plus d'un an, M. Hargreaves a fabriqué par ce procédé de 30 à 40 tonnes de sulfate de soude par semaine, avec un succès tel que cinq manufacturiers des plus importants se disposent à exploiter cette méthode sur une très-grande échelle. Il y a tout lieu de penser que M. Hargreaves se trouvera récompensé de ses actives et patientes recherches ; car si son procédé n'est pas universellement adopté, il sera certainement préféré à tout autre chaque fois qu'on installera une nouvelle manufacture ou qu'il s'agira de remplacer un matériel hors d'usage. M. Hargreaves aura l'honneur d'avoir le premier réalisé un progrès considérable dans une des opérations les plus importantes de la chimie industrielle.

Le chlore se trouve donc extrait du sel marin à l'état d'acide chlorhydrique. En faisant agir cet acide sur le peroxyde de manganèse, on met le chlore en liberté. C'est ce qu'exprime la formule :

$$4\,HCl + MnO^2 = MnCl^2 + 2\,H^2O + 2\,Cl.$$

Il y a six ans, sauf une certaine quantité provenant de la maison MM. Ch. Tennant et C°, fondée à Glascow par l'inventeur de la poudre de blanchiment, tout le chlore fabriqué dans le monde s'obtenait en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur des minerais de manganèse. C'était l'application pure et simple de la méthode de Scheele. En Angleterre, le chlore était engendré dans des alambics carrés ou oblongs, construits en pierres siliceuses, pourvus d'un double fond de même nature. Le manganèse en morceaux était jeté dans l'alambic par un trou d'homme ; on l'additionnait d'une quantité suffisante d'acide chlorhydrique, on bouchait le trou d'homme et l'on injectait dans l'appareil une certaine quantité de vapeur d'eau par une ouverture ménagée à cet effet. Le chlore se produisait lentement, l'opération durait de quarante-huit à quatre-vingt-seize heures. A la fin, il ne restait d'autre résidu que la silice et les autres matières inattaquables du minerai de manganèse, et un liquide désigné vulgairement par les manufacturiers sous le nom de *still-liquor* (résidu de l'alambic).

Si le minerai de manganèse était du peroxyde pur MnO^2, et s'il était possible d'obtenir une réaction complète entre 1 équivalent de MnO^2 et 4 de HCl, le résidu liquide serait exclusivement formé d'une solution aqueuse de chlorure de manganèse ($MnCl^2 + Aq$).

Mais pour utiliser tout le peroxyde MnO^2 des minerais de manganèse, il faut un grand excès

d'acide chlorhydrique ; en outre, ces minerais contiennent de fortes proportions d'oxyde de fer. Il en résulte que, au lieu d'obtenir une solution aqueuse neutre, rose clair et entièrement inodore de chlorure de manganèse, on n'obtient qu'une liqueur fortement acide, d'une odeur désagréable, d'un jaune brun, mélangée de chlorure de manganèse, de chlorure de fer et d'acide chlorhydrique libre ; la moitié du chlore de ce résidu se trouve souvent à l'état d'acide chlorhydrique libre.

Jusqu'à ces six dernières années, excepté dans le cas de M. Tennant, ce résidu était tout simplement envoyé à la rivière la plus proche. C'était une mesure désastreuse : le liquide acide rongeait les ouvrages en fer et la maçonnerie des ponts, tuait les poissons, *empoisonnait* les terres riveraines quand survenait un débordement, et rendait l'eau impropre à tout usage domestique et même industriel. Dans les régions où l'on fabriquait en même temps la soude, il réagissait sur les résidus (oxysulfure de calcium) de cette fabrication qu'il rencontrait et empestait l'atmosphère en y déversant des torrents d'hydrogène sulfuré.

En raison de ces graves inconvénients, en raison surtout de la rareté relativement grande et du prix élevé des minerais de manganèse, de nombreuses tentatives ont été faites dans le but de régénérer le peroxyde engagé dans les résidus. Entre tous les moyens proposés, celui de M. Charles Dunlop, de Glascow, eut seul, à l'époque dont nous parlons, un succès véritablement pratique. Dans ce procédé, on traite d'abord le liquide résidu par du carbonate de chaux qui neutralise l'acide libre et décompose le chlorure de fer.

L'oxyde de fer résultant est séparé par décantation, après repos, du liquide surnageant. La liqueur claire obtenue est traitée par une nouvelle quantité de carbonate de chaux ; mais, cette fois, on opère à une haute température et sous une forte pression. Dans le premier traitement, le chlorure de manganèse en dissolution dans la liqueur n'avait pas été attaqué ; mais, dans le second, en vases clos, sous une pression de plusieurs atmosphères et à la température correspondante à cette pression, le chlorure de manganèse est complétement décomposé ; le carbonate de chaux se transforme en chlorure de calcium, et le chlorure de manganèse en carbonate de manganèse.

Par décantation, après repos, on sépare le carbonate de manganèse insoluble du chlorure de calcium surnageant ; puis on l'expose, pendant quarante-huit heures, à l'action d'un courant d'air chaud. Il y a alors dégagement simultané d'acide carbonique et absorption d'oxygène, et le carbonate blanc de manganèse se trouve transformé en un produit ayant l'aspect de la suie et contenant environ 72 pour 100 de peroxyde de manganèse MnO^2.

Cet admirable procédé fut exploité dès 1857 par MM. Charles Tennant et C°, les plus grands producteurs de chlore du monde.

Depuis, ils ont essayé d'une autre méthode dans leur grande manufacture de Glascow, et leurs expériences ont eu assez de succès pour que ce procédé soit aujourd'hui presque universellement adopté. Ce procédé porte le nom de l'auteur de cette conférence. Nous allons essayer d'en donner une idée aussi complète que possible.

L'appareil dont ils se servent se compose d'un certain nombre de récipients étayés sur cinq rangs. Le récipient inférieur est un puits creusé dans le sol et muni d'un agitateur mécanique ; on y verse une certaine quantité du liquide résidu qu'on additionne d'une proportion convenable de carbonate de chaux pulvérisé, et l'on met l'agitateur en mouvement.

Au bout d'une demi-heure environ, l'acide chlorhydrique libre est neutralisé et le chlorure de fer décomposé. La liqueur résultante consiste alors en une solution aqueuse parfaitement neutre de chlorure de manganèse et de chlorure de chaux tenant en suspension de l'oxyde de fer et quelques autres matières solides.

Ce liquide est envoyé à l'aide d'une pompe dans les récipients supérieurs : il se clarifie par le repos et donne une liqueur faiblement teintée en rose clair. Cette liqueur est alors versée dans un grand cylindre de fer placé au-dessous des vases dans lesquels s'est effectuée la clarification. Ce cylindre, nommé *oxygénateur* (oxidiser), a ordinairement 11 pieds ($3^m.30$ de diamètre et 30 (9 mètres) de profondeur. Un système de tuyaux en rapport avec une machine soufflante permet d'envoyer un courant d'air au travers du liquide qu'il contient. Ce liquide, au moment où on le verse dans l'*oxygénateur*, possède généralement une température de

140° Fahrenheit. S'il est à une température inférieure, il faut le réchauffer par une injection de vapeur avant de passer à toute autre opération.

La température voulue étant obtenue, on insuffle de l'air dans l'*oxygénateur*, et, en même temps, on ajoute à son contenu, à l'état de lait très-clair, une quantité de chaux égale à 1.6 fois la quantité de chaux équivalente au manganèse existant dans la liqueur. On transforme ainsi le liquide en une boue blanche, fluide, qui consiste en une solution de chlorure de calcium tenant en suspension de l'oxyde manganeux MnO et une quantité de chaux libre équivalant aux six dixièmes du manganèse en présence. Lorsqu'on filtre un peu de cette boue, on constate que le liquide clair possède une reaction fortement alcaline due à une certaine quantité de chaux libre dissoute, surtout à la faveur du chlorure de calcium chaud.

Sous l'influence de l'air injecté, la boue blanche fonce peu à peu en couleur et finalement devient noire ; ce changement est dû à la transformation du protoxyde MnO en bioxyde MnO^2 par absorption de l'oxygène de l'air. En même temps, on peut remarquer, par des essais successifs, que la boue perd peu à peu de son alcalinité à mesure que l'opération s'avance et finit même par devenir complétement neutre.

A ce moment, on constate que l'absorption de l'oxygène cesse. Lorsque cet état est atteint, ce qui a lieu au bout de deux, trois, quatre ou cinq heures, selon le rapport qui existe entre la grandeur de l'*oxygénateur* et la puissance de la machine soufflante, on ajoute à la boue une nouvelle quantité du liquide des vases à décantation placés au-dessus de l'appareil, on continue l'injection de l'air pendant quelques minutes encore, après quoi l'on vide l'oxygénateur dans les vases à décantation disposés au-dessous. Le liquide se clarifie rapidement, on décante le chlorure de calcium surnageant et l'on enlève la boue déposée pour la faire servir à la mise en liberté du chlore de l'acide chlorhydrique.

L'alambic dans lequel on prépare le chlore à l'aide du peroxyde régénéré est en tout identique, sauf sa forme octogonale, à celui dont on se sert lorsqu'on emploie les minerais de manganèse ; il est construit de la même manière et avec les mêmes matériaux. Mais au lieu de le charger d'abord de manganèse, on commence, au contraire, par y verser l'acide ; puis on fait couler peu à peu la boue dans l'acide par une ouverture appropriée à cet usage à l'aide d'un courant d'eau convenablement réglé. On fait alors arriver de la vapeur dans l'appareil, il y a dissolution presque immédiate de l'oxyde de manganèse et dégagement de chlore. Ce dégagement peut être d'ailleurs réglé avec la plus grande exactitude en ménageant l'entrée de la boue manganésienne.

Lorsque la presque totalité de l'acide a été neutralisée, ce qui exige un temps variant entre deux et six heures, suivant les appareils, on fait couler le contenu de l'alambic dans le puits placé au-dessous et l'on recommence la série d'opérations précédemment décrites. Le même manganèse régénéré constamment peut ainsi presque indéfiniment servir à la préparation du chlore.

Sur 100,000 tonnes de poudre de blanchiment fabriquées annuellement en Angleterre, 60,000 sont actuellement produites par ce nouveau procédé. Grâce aux nouvelles manufactures qui se montent d'après ce système, le reste se fabriquera bientôt de la même manière.

Pour ceux que cette question intéresse, nous résumerons les principaux avantages que cette méthode nous paraît présenter.

Premièrement, toutes les opérations de cette fabrication peuvent s'effectuer complétement, sans incommoder en aucune manière le voisinage ; son seul résidu ne consistant qu'en une solution de chlorure de calcium parfaitement claire, parfaitement neutre et chimiquement pure, on peut l'envoyer à la rivière « sans autre inconvénient que de rendre l'eau un peu plus dure » (1). Secondement, elle supprime en partie la manipulation, si pernicieuse pour l'ouvrier, des minerais de manganèse. Troisièmement, avec la quantité d'acide nécessaire pour produire trois tonnes de poudre de blanchiment par l'ancien procédé, on peut en produire au moins quatre. Enfin, par les régénérations successives du manganèse, cette substance si précieuse devient une source permanente de profits nouveaux.

C'est dans l'*oxygénateur* que se passent les réactions les plus importantes de ce procédé ;

(1) *Reports of the Rivers pollution Commission.*

c'est là que se produisent ces composés nouveaux dont la découverte récente a amené la transformation de l'industrie du chlore. Nous allons essayer de vous les exposer le plus succinctement possible.

L'acide chlorhydrique, en agissant sur le peroxyde de manganèse, l'a transformé en chlorure $MnCl^2$. En traitant ce chlorure par la chaux, on le fait passer à l'état de protoxyde MnO.

$$MnCl^2 + CaO = CaCl^2 + MnO.$$

Mais ce protoxyde MnO ne peut servir à engendrer du chlore, il manque d'un équivalent d'oxygène ; traité par l'acide chlorhydrique, il repasse à l'état de $MnCl^2$:

$$MnO + 2HCl = MnCl^2 + H^2O.$$

Il s'agissait donc, par un moyen quelconque, mais rapide pour être industriel, de l'amener à un degré supérieur d'oxydation.

On savait que l'hydrate de protoxyde de manganèse, obtenu en décomposant le chlorure de manganèse par la chaux, absorbe l'oxygène de l'air avec une grande rapidité ; on avait observé, en outre, que cette oxydation n'atteint que la couche très-mince en contact avec l'air. Tout naturellement, on devait penser qu'en maintenant le protoxyde de manganèse en suspension dans l'eau, par une énergique insufflation d'air, on en obtiendrait l'oxydation rapide et complète. Mais l'expérience ne confirma pas cette prévision ; l'oxydation se produit, mais très-lentement ; elle exige plusieurs jours même avec un courant d'air qui, dans le procédé précédemment décrit, amènerait l'oxydation complète en une heure.

De plus, le composé produit n'est pas le peroxyde MnO^2, mais le sesquioxyde Mn^2O^3. Au lieu de contenir comme MnO^2 deux fois la quantité d'oxygène renfermé dans MnO, il n'en contient qu'une fois et demie autant ; et ce qu'il y a de plus remarquable, c'est que, même en l'exposant pendant très-longtemps à l'influence de l'air, et de manière à ce que son contact avec cet agent soit très-intime, on n'arrive jamais à l'oxyder plus complétement ; une moitié seulement de MnO passe à l'état de MnO^2, l'autre moitié reste à l'état de MnO.

Ce composé est un véritable sel dans lequel MnO^2 joue le rôle d'acide, MnO le rôle de base ; l'hydrate de MnO^2 réagit sur MnO et se combine avec lui de la même manière que l'acide sulfureux ou l'acide carbonique réagissent sur ce protoxyde. La réaction :

$$H^2MnO^3 + MnO = H^2O + MnMnO^3$$

s'obtient en effet aussi rapidement que la réaction :

$$H^2CO^3 + MnO = H^2O + MnCO^2,$$

ou encore que cette autre :

$$H^2SO^3 + MnO = H^2O + MnSO^3,$$

et ces trois réactions sont représentées par des équations identiques.

Ce qui prouve que Mn^2O^3 est bien réellement un sel et non un oxyde, c'est la manière dont il se comporte avec les autres sels. En effet, avec le sulfate de cuivre, on obtient :

$$MnMnO^3 + CuSO^4 = MnSO^4 + CuMnO^3,$$

et avec le sulfate de fer :

$$MnMnO^3 + FeSO^4 = MnSO^4 + FeMnO^3.$$

En outre, l'hydrate de MnO^2 réagit sur les autres protoxydes comme un véritable acide ; il donne avec eux des produits qui sont incontestablement des sels. C'est surtout avec les alcalis et les terres alcalines qu'on obtient les composés les mieux caractérisés :

$$H^2MnO^3 + CaO = H^2O + CaMnO^3.$$
$$H^2MnO^3 + SrO = H^2O + SrMnO^3.$$
$$H^2MnO^3 + BaO = H^2O + BaMnO^3.$$
$$H^2MnO^3 + Na^2O = H^2O + Na^2MnO^3.$$
$$H^2MnO^3 + K^2O = H^2O + K^2MnO^3.$$

C'est sur l'existence de ces composés et autres analogues de manganèse, et surtout sur ce fait qu'ils s'obtiennent plus facilement que les composés correspondants de MnO^2 avec MnO, que repose le procédé précédemment décrit. En ajoutant de la chaux à l'hydrate de MnO, on détermine l'oxydation rapide de ce composé sous l'action de l'air, en raison de l'affinité du peroxyde de manganèse pour la chaux.

Nous avons disposé sous vos yeux une triple expérience qui vous permettra de suivre dans tous leurs détails les diverses phases que peut présenter notre procédé, suivant la nature et la quantité de la base employée.

Dans ces trois jarres est une solution de chlorure de manganèse. Nous précipitons le contenu de la première par un excès de chaux, le contenu de la seconde par un excès de soude, enfin nous versons dans la troisième une quantité de lait de chaux insuffisante pour précipiter toute la liqueur. Nous faisons maintenant passer un courant d'air au travers des précipités obtenus. Au bout d'un certain temps, vous pourrez remarquer que le précipité formé par un excès de soude a foncé en couleur plus que les deux autres; que celui obtenu par un excès de chaux est presque aussi sombre que le premier, tandis que le troisième a bruni très-peu. Ces changements dans la coloration sont dus à l'oxydation des précipités. Plus l'absorption d'oxygène est considérable, plus la coloration est intense.

Si nous maintenions le courant d'air jusqu'à ce que les précipités n'absorbassent plus d'oxygène, nous constaterions que, dans les deux jarres où la soude et la chaux sont en excès, tout l'hydrate de MnO s'est transformé en peroxyde, lequel s'est combiné avec la soude et la chaux en présence, tandis que, dans la troisième jarre, une moitié seulement de l'hydrate s'est suroxydée; l'autre moitié s'étant comportée comme base en présence du peroxyde formé jouant le rôle d'acide.

Ce résultat final serait atteint, dans les conditions où nous opérons ici, en une heure, en présence de la soude en excès; en une heure et demie, en présence de la chaux aussi en excès; dans le troisième cas, il faudrait de deux à trois jours.

On doit conclure de là que la transformation de MnO en MnO^2, par absorption directe de l'oxygène de l'air, n'a lieu qu'en présence d'une base avec laquelle le peroxyde produit puisse se combiner. Si l'hydrate n'est en présence d'aucune autre base, une partie devra jouer le rôle de base, tandis que le reste se suroxydera; mais si, au contraire, il se trouve au contact d'une base plus puissante que lui-même, il passera en totalité à l'état de peroxyde MnO^2. D'ailleurs, plus intime est le contact entre l'hydrate et la base qui doit se combiner avec le peroxyde, plus rapide est l'absorption de l'oxygène. C'est ce qui explique pourquoi l'absorption d'oxygène est plus rapide avec la soude qu'avec la chaux, et pourquoi elle est si lente avec l'hydrate de MnO seul; la soude étant très-soluble dans l'eau, tandis que la chaux l'est beaucoup moins dans le chlorure de calcium froid.

Toutefois, quand on opère en grand, industriellement, et qu'on porte la solution contenant le protoxyde, le chlorure de calcium et la chaux libre à la température de 140° Fahrenheit, la chaux étant alors beaucoup plus soluble dans le chlorure de calcium, on obtient une oxydation aussi rapide qu'en opérant avec la soude.

Il est souvent difficile, quelquefois même impossible, de reproduire industriellement les expériences de laboratoire; notre procédé nous offre un fait absolument inverse. Dans le laboratoire, nous n'avons jamais pu obtenir un produit contenant moins d'un équivalent de base pour un équivalent de MnO^2; mais, en opérant en grand, nous avons obtenu de meilleurs résultats; la proportion de base allait en diminuant au fur et à mesure que nous expérimentions sur une plus vaste échelle; enfin, nous parvînmes à produire régulièrement un composé contenant seulement 1 équivalent de base pour 2 de MnO^2, comme l'indique la formule :

$$2MnO + H^2O + CaO + 2O = CaH^2(MnO^3)^2.$$

Le premier produit $CaMnO^3$ peut être comparé au carbonate neutre de chaux, le second $CaH^2(MnO^3)^2$ à l'hydrocarbonate $CaH^2(CO^3)^2$. L'un est un manganite neutre, l'autre un manganite acide.

L'avantage que présente le manganite acide, c'est qu'il faut moins de chaux pour le produire, et qu'en outre il donne plus de chlore avec une même quantité d'acide chlorhydrique.

Ainsi, pour produire 1 équivalent de chlore avec le premier composé $CaMnO^3$, il faut 3 équivalents d'acide; avec le second $CaH^2(MnO^3)^2$, il n'en faut que $2\,{}^1/_2$. C'est ce qu'indiquent les formules :

$$CaMnO^3 + 6HCl = CaCl^2 + MnCl^2 + 3H^2O + 2Cl.$$
$$CaH^2(MnO^3)^2 + 10HCl = CaCl^2 + 2MnCl^2 + 4Cl + 6H^2O.$$

Les conditions de la formation de manganite acide sont encore assez obscures ; nous ne le discuterons pas ici. Nous nous permettrons de faire remarquer, en terminant, que cette méthode de régénération du manganèse est peut-être le seul exemple que l'on puisse citer d'un procédé industriel dont la mise en pratique ait donné de meilleurs résultats que ceux obtenus dans le laboratoire.

LEÇONS SUR LA FABRICATION DE LA BIÈRE

CONSIDÉRÉE

AU POINT DE VUE CHIMIQUE (1).

Faites à la Société des arts, de Londres, par le docteur J. GRAHAM.

IV

Dans notre dernière réunion, j'ai discuté la nature des changements produits par la diastase (matières albuminoïdes solubles contenues dans le malt) sur l'amidon de ce malt, et je vous ai dit qu'il se formait tout d'abord une pâte d'amidon qui se convertissait ensuite en dextrine et en sucre. Je vous ai fait connaître l'opinion du chimiste allemand Musculus, relativement à la nature de ces changements qui consistent, suivant lui, en ce que trois parties d'amidon se décomposent et forment deux parties de dextrine et une de sucre. Or, il est très-vrai que tout cela se passe ainsi dans le premier moment de l'opération. Mais les conditions essentielles à cette décomposition de l'amidon sont surtout celles-ci : il faut, d'un côté, qu'il y ait une grande proportion d'amidon, ou bien une petite quantité de diastase, et, d'un autre, que la digestion soit courte et qu'il y ait peu d'eau. Or, dans l'infusion que j'ai faite, je vous ai fait remarquer qu'au bout de quinze minutes nous avions produit 5.48 pour 100 de glucose et 8.82 pour 100 de dextrine, et qu'en prolongeant l'opération quinze minutes de plus nous trouvions un accroissement de 1.66 de glucose et de 0.83 de dextrine.

Infusion de malt à l'eau froide.

	15 minutes.	30 minutes.	Différence.
Glucose.....	5.48	7.14	1.66
Dextrine.....	8.82	9.65	0.83

On voit donc que, même dans ce cas où la digestion est excessivement courte, la proportion de dextrine dissoute est si grande que l'amidon se décompose, non de la manière indiquée par Musculus, mais dans un rapport inverse. Si nous considérons la méthode anglaise d'infusion, avec ses températures initiales élevées, c'est-à-dire dans laquelle la chaleur du malt et de l'eau dans la cuve-matière est aussi haute au commencement qu'à n'importe quelle phase de l'opération, nous connaîtrons un peu mieux l'influence de la température sur cette intéressante réaction. Reportons-nous au tableau des expériences faites dans le procédé de brassage anglais.

Procédé anglais de diffusion.

	TEMPÉRATURES DANS LA CUVE.				
	60 degrés centigrades.	65°.55 centigrades.	71°.11 centigrades.	76°.66 centigrades.	79°.44 centigrades.
Sucre.....	35.5	30.50	29.4	20.8	15.6
Dextrine et amidon.	32.5	34.11	34.3	41.1	....

On remarquera qu'à 60 degrés on a 35.5 pour 100 de glucose formée, et qu'à mesure que la température augmente, la quantité de sucre diminue, jusqu'à ce qu'enfin elle se trouve considérablement réduite lorsqu'on arrive à 79°.44. Cette série d'expériences nous démontre donc que plus la température initiale est élevée, et moins la diastase est active ; et que moins

---

(1) Voir le *Moniteur scientifique*, livr. 390, p. 531-538 ; livr. 391, p. 618-626, et livr. 392, p. 757-767.

on a d'extrait produit dans un temps donné, et moins il y a de sucre formé. D'un autre côté, si, partant d'une température initiale basse, on l'élève dans une heure à celle qui est indiquée dans la première colonne du tableau ci-dessus, et on la maintient ainsi pendant deux heures, il y a accroissement graduel de sucre, et bien plus encore, accroissement graduel de la totalité de l'extrait.

Infusion de malt. — Température initiale basse.

	37°.77 centigrades.	43°.33 centigrades.	48°.88 centigrades.	54°.44 centigrades.	60 degrés centigrades.
Sucre.....	24.79	30.0	32.2	35.7	37.5
Dextrine.....	34.00	29.2	27.3	24.1	26.5

Ce tableau nous indique qu'à la température 37°.77 on a 24.79 pour 100 de glucose, à celle de 43°.33, 30 pour 100, et ainsi de suite, jusqu'à 60 degrés, où la proportion est de 37.5 pour 100. Il est donc évident qu'une température initiale basse est la plus convenable pour la solution de la diastase, mais que cette diastase dissoute attaque plus vigoureusement l'amidon, pendant un temps donné, à une température d'environ 60 à 65°.55. Ainsi, tandis que la température de 60 à 65°.55 est très-avantageuse pour convertir rapidement l'amidon en sucre et en dextrine, je vous prie de vous rappeler les expériences que je vous ai signalées dans ma dernière leçon, d'après lesquelles nous avons fait voir que, pour un temps donné, la température de 73°.88 à 75 degrés était la plus favorable à la conversion rapide de la dextrine en sucre.

Considérant l'importance pratique des faits que je viens de vous exposer, je crois qu'on peut en déduire les conclusions suivantes :

1° L'orge de malt, bien préparée, contient une quantité de corps albuminoïdes — de ce qu'on appelle la diastase — produits dans la germination, bien plus grande qu'il ne faut pour transformer l'amidon formé dans le malt.

2° Le temps est un élément de beaucoup d'importance dans les changements qui s'effectuent, et plus l'opération est prolongée à une basse température et plus il y a de la diastase dissoute, ce qui entraîne comme conséquence, dans les phases consécutives du traitement, d'autant plus de sucre formé qu'il y a plus d'amidon converti.

3° L'action de la diastase à l'origine, c'est-à-dire lorsque la masse de cette substance est moindre que celle de l'amidon, a pour effet de former de la dextrine et du sucre dans le rapport de 2 à 1. Toutefois, il existe dans le malt une si forte proportion de diastase, qu'il suffit même d'une courte digestion pour obtenir une quantité de sucre supérieure à celle qui est représentée par le rapport de 1 à 2.

4° Dans la méthode anglaise par infusion, procédant par une température initiale qui varie entre 62°.77 et 68°.33, mais qui ne dépasse pas généralement 65°.55, on obtient de la dextrine et de la glucose en proportions égales, c'est-à-dire que le sucre et la dextrine sont dans le rapport de 1 à 1. J'ai ici quatre échantillons de moûts que je dois à la complaisance de différents brasseurs, et j'ai déterminé la quantité de sucre et de dextrine qui se trouve dans chacun d'eux. Dans le n° 1, il y a 11.9 pour 100 de glucose pour 9.29 pour 100 de dextrine; le n° 2, provenant de l'ouest de l'Angleterre, contient 11 pour 100 de sucre pour 8 pour 100 de dextrine. Un autre, venant d'Edimbourg, m'a donné 11.9 pour 100 de sucre pour 11.79 de dextrine (pratiquement 1 pour 1); et dans le quatrième qui a été pris dans une brasserie de Londres, j'ai trouvé une proportion un peu plus forte de dextrine, et il y a sans doute une raison pour cela, mais, en somme, le rapport est presque de 1 pour 1.

5° A mesure qu'on porte la température initiale au-dessus de 65°.55, on diminue la totalité de l'extrait, ainsi que le rapport du sucre à la dextrine; au contraire, lorsqu'on baisse la température initiale au-dessous de 65°.55 — dans de certaines limites — on augmente la totalité de l'extrait, en même temps que le rapport du sucre à la dextrine.

6° Les limites de ces divers rapports sont comprises, d'un côté, entre 2 de dextrine pour 1 de sucre et, de l'autre, entre 2 de sucre pour 1 de dextrine; et ces rapports produits en un temps donné, dans toute expérience particulière de brassage, dépendent des diverses conditions que l'on peut considérer comme étant les fonctions de l'expérience. Premièrement,

les rapports dépendent des quantités relatives d'amidon et de diastase. Comme je viens de vous le faire observer, plus il y a d'amidon et moins il se forme de sucre dans un temps donné; plus il y a de diastase et plus l'action est rapide. Secondement, le résultat dépend de la température des infusions, et troisièmement, il tient aussi, jusqu'à un certain point, à la quantité d'eau employée. Si l'on fait une infusion avec très-peu d'eau, on ne produira pas, dans un temps donné, autant de sucre que lorsque l'infusion est plus étendue de liquide, parce que la dextrine demande pour produire du sucre que ses molécules absorbent beaucoup d'eau.

Commençons d'abord par traiter de l'augmentation du sucre. Reportons-nous à l'analyse de malt faite par M. Christopher, que nous avons déja citée. Si, prenant la glucose, on déduit un dixième du nombre qui la représente, et qu'on ajoute ensuite les quantités restantes qui expriment la dextrine et l'amidon, on peut considérer le malt comme renfermant 62 $^1/_2$ pour 100 d'amidon. Or, dans l'expérience représentée dans le tableau, ce malt particulier a été infusé dans de l'eau froide; pendant la première heure, cette infusion a été portée jusqu'à 37°.77, afin de dissoudre le plus de diastase possible, et puis, pendant les heures suivantes, elle a été maintenue à une température entre 60 et 62°.77, que je considère comme étant la clef de voûte du procédé par infusion. Après ce temps, on a élevé la température jusqu'à celle que les brasseurs allemands appellent température formant le sucre, et qui est de 73°.88 à 75 degrés. Dans un cas, les conditions premières restant les mêmes, l'infusion a été chauffée à une haute température pendant deux heures, et dans l'autre, pendant six heures; et l'on trouve que, dans le premier cas, il y a 39 parties de sucre pour 27.36 de dextrine, et, dans le second, 2.67 de sucre pour 2.36 de dextrine.

En d'autres termes, cette conversion d'une aussi forte proportion de dextrine en sucre est due à une absorption d'eau. Cette expérience a été poursuivie pendant six heures. J'ai été plus loin, et j'ai prolongé l'opération de quelques heures de plus, mais je n'ai pu réussir à produire une plus grande quantité de glucose; vous voyez donc que le nombre 41.65 que je vous indique ici représente la proportion maximum de sucre qui a été formée dans le malt particulier sur lequel j'ai expérimenté. Or, si, au lieu d'admettre le nombre 41.65 de sucre qui provient de 62.5 d'amidon, je viens à considérer ce qui se passe lorsqu'on agit sur 100 parties de cette substance, je trouve que le résultat est égal à 66.6; autrement dit, 100 parties d'amidon me donnent exactement les deux tiers de cette quantité en sucre, et pas davantage. Si je consulte une autre analyse de malt également infusé à l'eau froide, je trouve 41.6 de sucre qui est, pratiquement, un résultat semblable au précédent; il m'a été donc impossible de dépasser ce percentage. Encore dans cet exemple particulier d'infusion froide de courte durée, où nous avons un accroissement de 1.66 de sucre produit, on remarquera qu'il y a 0.83 de dextrine. On voit donc qu'il y a d'excellentes raisons pour qu'on ne puisse obtenir de 100 parties d'amidon que 66.66 de sucre, les 33.3 autres parties consistant en dextrine. Depuis cette expérience, mon attention s'est portée sur les intéressantes et instructives recherches de M. Sullivan, qui, opérant à un point de vue tout à fait différent, a réussi à donner l'explication de ce fait si remarquable, qu'on ne peut produire, par l'action de la diastase, que la quantité maximum de 66.6 de sucre par 100 parties d'amidon. Il soutient que les 100 parties d'amidon donnent lieu à quelqu'autre chose qui n'est pas un mélange de sucre et de dextrine, mais bien un composé parfaitement défini qu'il appelle *maltase*. C'est du sucre qui ne ressemble pas absolument au sucre de raisin, mais qui présente une structure intermédiaire entre celle de ce dernier et celle de l'amidon. C'est donc, pratiquement, un sucre qui appartient à la série des sucres de canne. Ce produit est blanc, soluble dans l'eau et n'est pas même aussi soluble dans l'alcool que la glucose; il résiste à l'action de la diastase et de l'eau, même quand on prolonge son traitement par ces agents, comme je l'ai fait une fois, pendant plusieurs heures. Toutefois, l'acide sulfurique dilué et l'eau à une haute température (80 à 100 degrés) le convertissent rapidement en glucose ordinaire. Lorsqu'on soumet cette maltase à l'action de la solution cuivreuse que j'ai décrite sous le nom de liqueur de Fehling, la réduction est seulement égale aux deux tiers de celle qu'on obtiendrait avec 100 parties de glucose. Or, si prenant pour l'amidon du malt le nombre 62.5, on le multiplie par 66 et l'on divise ensuite par 100, le résultat nous donnera exactement la

quantité de glucose que j'ai obtenue dans mes diverses expériences. Je pense donc que le travail que j'ai fait, à un point de vue tout autre que M. Sullivan, n'est pas dénué d'intérêt, d'autant plus qu'il vient corroborer les résultats obtenus par cet expérimentateur. Le sucre ainsi formé dans l'opération du brassage est un sucre particulier qui, sous l'action de la potasse et de la liqueur de Fehling, se décompose en glucose et en dextrine : 2 parties de la première substance et 1 de la seconde.

En résumé, nous remarquons que l'action de la diastase ne peut produire au delà du rapport de 2 de sucre pour 1 de dextrine, que j'ai fixé par l'expérience. Dans les procédés ordinaires de brassage, on obtient bien au commencement le rapport inverse, c'est-à-dire 2 de dextrine pour 1 de sucre; mais à mesure que l'opération se poursuit, les deux termes du rapport tendent à se rapprocher, jusqu'au moment où, dans la méthode anglaise, ils deviennent égaux. Sous certaines conditions, en employant plus de chaleur et en prolongeant un peu plus l'action, on obtient le contraire des premiers résultats et les rapports sont renversés. Ainsi, le brasseur peut, dans de certaines limites définies, varier à volonté le rapport de la dextrine au sucre.

Cherchons maintenant les méthodes pratiques par lesquelles on peut augmenter la proportion de sucre. Je n'en proposerai qu'une ou deux, car on peut varier les procédés presque à l'infini.

Tout d'abord, si l'on part d'une température initiale basse, on est assuré de se procurer ainsi une grande quantité de principe actif, c'est-à-dire de diastase dissoute. Dès qu'on a obtenu une solution complète de cette substance, je propose de porter la température du brassin jusqu'à 60 et 65°.55. On peut y arriver facilement, soit en ajoutant au moût du liquide bouillant, soit en chauffant sa masse par de la vapeur circulant dans un serpentin, soit par tout autre moyen qu'on jugera convenable. Je ne m'arrêterai pas sur les dispositions plus ou moins ingénieuses qui sont employées dans ce but dans certains établissements, il nous suffit qu'elles remplissent les conditions demandées. Après avoir laissé le brassin digérer, pendant un certain temps, à cette température de 60 ou 65°.55, il faut le porter à celle de 73°.88. Pourquoi donc, me direz-vous, ne peut-t-on pas obtenir du sucre aussi rapidement à 62°.77 ? Non, cela n'est pas possible. Pendant un temps donné, à la condition d'avoir commencé l'opération a une basse température, vous produirez plus de sucre à 73°.88 qu'à 62°.77. Enfin, en élevant la température a 73.88, vous avez de plus l'avantage d'avoir une température de coulée (*tap heat*) supérieure.

Dans la méthode qui admet une température initiale élevée, on peut assez facilement accroître la proportion de sucre dans l'infusion, simplement en y en ajoutant une certaine quantité. A cet effet, on peut faire usage du sucre de canne ordinaire, qui se convertit généralement en glucose par l'action de la diastase, si on le met dans la cuve-matière, comme nul de vous ne le fait probablement; il peut être aussi changé en partie en diastase, par l'action des acides du moût, si on le fait bouillir avec celui ci. Lorsqu'on ajoute le sucre de canne dans la cuve de fermentation, sans avoir préalablement opéré la conversion dont nous venons de parler, il exige plus de ferment que la glucose, parce que ce ferment a plus à faire dans le premier que dans le second cas, car il doit détruire la structure complexe du sucre de canne pour la réduire à celle plus simple de la glucose. Les sucres de canne communs renferment une grande quantité de matières albuminoïdes putrescibles et dangereuses; il vaut mieux les détruire si l'on fabrique des bières de conserve, et convertir en même temps le sucre de canne en sucre de raisin — dans le fait, en sucre interverti. Celui-ci est du sucre produit par l'action des acides sur le sucre de canne et consiste en glucose dextrogyre et en glucose lévogyre. Je vous ai déjà dit que certaines Compagnies anglaises fabriquaient de la glucose avec du sucre de canne, mais on peut aussi en fabriquer avec de l'amidon, et je ne vois pas pourquoi le brasseur ne ferait pas lui-même cette substance, alors que le procédé pour convertir le sucre de canne ou l'amidon en glucose est excessivement simple. Il suffit, après la conversion faite au moyen de l'acide sulfurique étendu, de précipiter cet acide par la chaux. Vous pourriez craindre de laisser dans le produit une petite quantité, c'est-à-dire $^1/_2$ pour 100, de gypse, mais la présence de ce corps ne préjudicie nullement à la fermentation, elle est plutôt avantageuse que nuisible. Dans tous les cas, que vous fassiez usage

d'un sucre de canne brut, ou peu riche, ou que vous vous serviez de glucose faite avec de l'amidon ou du sucre de canne, vous réduisez ainsi pratiquement la proportion des substances albuminoïdes qui se trouvent dans le moût final.

S'il s'agit de l'augmentation de la dextrine, il me serait facile de proposer une infinité de procédés, mais je me bornerai à n'en citer qu'un ou deux. La dextrine, lorsqu'elle se trouve abondamment dans les moûts après leur fermentation, a l'avantage de donner au produit de la rondeur et un parfum qui remplit la bouche; sa présence est donc à rechercher pour les *porters*, les *stouts* (bières fortes) et certaines classes d'*ales*. Le premier moyen pour obtenir une forte proportion de dextrine est de modifier la méthode bavaroise. Si l'on fait une infusion à la température de 37°.77 à 48°.88, et si, après une dissolution satisfaisante de la diastase, on fait bouillir une portion du moût avec le malt, on détruit une grande partie de la diastase, et, en réduisant ainsi la quantité de cette substance, on augmente par le fait la proportion d'amidon. Le système par ébullition convertit l'amidon insoluble en une pâte amylacée, et, jusqu'à un certain point, en amidon soluble, de sorte que lorsqu'il est mis dans la cuve-matière, il est rapidement transformé en produits solubles qui contiennent beaucoup de dextrine; il donne lieu à une décomposition se rapprochant de celle qu'a signalée Musculus, et qui est représentée par le rapport de 2 parties de dextrine pour 1 de sucre. Le second moyen consiste à rendre la diastase complétement inerte, au lieu de la détruire en partie comme on le fait dans la méthode précédente. A cet effet, on opère l'infusion à la température de 37°.77 à 48°.88, et on la porte assez rapidement à celle de 60 degrés; puis, dès qu'on s'aperçoit que l'infusion est complète à cette température particulière, on chauffe très-rapidement jusqu'à 79°.44, et on laisse la digestion s'accomplir dans ces conditions; toute la diastase sera rendue ainsi moins active, et produira à cette température spéciale de la dextrine et peu de sucre. Enfin, au lieu de détruire une partie de la diastase, ou de rendre cette substance complétement inerte, on peut ajouter dans l'infusion du grain non malté, orge ou maïs. A ceux qui useront de ce procédé je recommanderai fortement de n'employer que du grain non malté qui aura été préalablement séché dans l'étuve à une température d'au moins 100 à 120 degrés. En soumettant le grain à une chaleur aussi élevée vous obtiendrez plusieurs résultats; premièrement, les matières albuminoïdes auront été rendues moins solubles; secondement, elles se décomposeront en partie à cause de l'humidité du grain, et produiront des substances empyreumatiques. Vous devez vous rappeler qu'en vous indiquant la manière de fabriquer du malt pâle, séché à l'étuve, je vous ai dit que les matières colorantes ne résultaient pas, comme on le prétend presque généralement, de la destruction de l'amidon et du sucre, mais bien de celle des substances albuminoïdes. A des températures plus élevées, et seulement alors, ces matières sont formées par la destruction de l'amidon lui-même. Dans le malt séché à l'air nous avons 13.5 de matière albuminoïde, et le malt pâle séché à l'étuve n'en contient que 10.4. La même chose se passe dans le grain ordinaire qui contient quelques 10 pour 100 de mélange; si vous prenez ce grain et le faites sécher longtemps à la température de 100 à 110° centigrades, vous obtenez des matières colorantes; vous rendez ainsi inertes les matières albuminoïdes, et vous faites pratiquement avec ce grain cru une sorte de malt, analogue au malt ordinaire, à cette différence près qu'il ne contient pas de diastase.

Dans la dernière leçon, je vous ai dit que j'avais entre les mains une note sur la composition d'une infusion faite avec du maïs, qui constatait que le rapport du sucre de canne à la dextrine était excessivement faible. C'était malheureusement une erreur venant de ce que je n'avais pas pu contrôler les résultats, et que je n'ai découverte que lorsque il m'a été possible de vérifier la nature de la fermentation produite par l'action de la levûre. J'avais pensé que ce rapport résultait de la production de la dextrine à une température élevée, mais la composition vraie du malt de maïs que j'avais la semaine dernière m'a donné, à l'infusion, 34 parties de sucre et 30.69 de dextrine, en même temps que les matières albuminoïdes s'y trouvaient dans une proportion au moins triple de celle qu'on obtient du malt d'orge. On ne peut donc substituer le malt de maïs au malt d'orge, et, d'un autre côté, lorsqu'on se sert de ce dernier malt, on ne peut pas employer une très-grande quantité de sucre de canne. S'il s'agit de produire des porters et bières courantes, vous n'avez pas, en fait, assez de matières albuminoïdes pour former un ferment abondant et énergique; mais en employant

un peu de ce malt de maïs, vous pourrez faire usage d'une quantité bien plus grande de sucre. Quant à la fabrication des bières de conserve, je serais porté à craindre l'emploi de ce malt particulier, ou dans tous les cas, — sans m'inquiéter des connaissances actuelles à ce sujet — je serais d'avis de le soumettre à une longue ébullition, et cela pour des raisons que je vais vous expliquer dans quelques instants.

Avant de passer à la décoction du houblon, je crois convenable de faire quelques remarques sur certaines dispositions mécaniques. Je parlerai d'abord du très-ingénieux instrument appelé agitateur, *brasseur*, ou plutôt mélangeur de Steele, car je tiens le terme agitateur ou brasseur pour une mauvaise dénomination. Cet instrument a pour objet de mélanger l'eau avec le malt, avant que celui-ci soit versé dans la cuve-matière ; mais j'ai le regret de dire que l'usage de cet instrument a fait abandonner peu à peu celui des anciens râbles, véritables outils de brassage. Il en résulte que le malt et l'eau tombent au fond et que l'on trouve ensuite au-dessous, dans le faux-fond, et même sur la partie supérieure de celui-ci, une grande quantité de matière amylacée, compacte et pressée, de sorte qu'on verrait, en faisant une coupe de la cuve, que les opérations sont loin de se passer de la même manière dans toutes ses parties. L'infusion qui se forme au fond ne ressemble pas à celle du haut, et je crois, par conséquent, qu'il est nécessaire de revenir à l'ancien système qui consistait à remuer et à mélanger constamment le brassin. Je suis bien loin de dénigrer ces très-utiles instruments, mélangeurs ou brasseurs, comme on les appelle, mais je suis d'avis qu'on devrait les employer conjointement avec les anciens râbles ou mélangeurs dans la cuve-matière même. En second lieu, je soutiens, comme chimiste, que le grain doit être non pas seulement concassé, mais broyé. Si l'on veut obtenir, dans une expérience de chimie, la meilleure infusion possible, c'est-à-dire qui fournisse en un temps donné la plus grande somme d'action, on ne manque pas de réduire les matières à leur minimum de grosseur. Je ne prétends pas que tous les brasseurs se contentent de concasser leur malt, mais j'ai observé dans un assez grand nombre de cas que ce produit n'était pas suffisamment divisé.

Je recommande donc de broyer un peu plus le malt, en ayant soin cependant de ne pas le réduire en poudre trop fine. Enfin, dernier point très-incertain et très-contesté, je le sais, je conseille, quand on pratique la méthode anglaise débutant par une température élevée, de ne pas porter, au commencement, l'infusion à une chaleur qui dépasse 60 ou 62 degrés $^1/_2$, et puis d'élever la température au moins jusqu'à 65°.55 ; quant à moi, j'irais même plus haut. Dans tous les cas, la température de soutirage (*tap heat*) devra être au moins de 65°.55, et si l'on part d'une température initiale basse, on peut en toute sûreté la pousser à un degré bien supérieur ; au fait, à celle que les Allemands ont adoptée pour leur *tap heat* et qui est de 73°.88 à 75° centigrades.

Le lessivage, dans la méthode actuelle d'infusion, ne doit jamais se faire à une température qui dépasse 76 à 79°.50, afin d'éviter, ce qui arrive quelquefois, la désagrégation de la cellulose. Il existe enfin un réactif chimique qu'il faut toujours avoir sous la main pendant toute la durée des opérations de brassage et jusqu'à ce que le lavage final soit terminé, — je veux parler d'une solution aqueuse ou alcoolique d'iode ; — car on ne saurait considérer comme complète une opération de ce genre, qu'on emploie le système par infusion ou la méthode allemande par décoction, si la lessive donne avec l'iode la plus faible réaction bleue.

J'arrive maintenant à la décoction. Dès que le moût est soutiré, il faut le faire bouillir afin d'éviter son acidification. C'est ici que ressort l'avantage des températures hautes de coulée (*tap heats*), car plus votre moût est chaud au moment du soutirage et moins il est à craindre qu'il devienne acide. Les moûts, une fois soutirés, contiennent, outre de la dextrine, de la glucose et des matières albuminoïdes, certains acides tels que l'acide lactique et l'acide succinique. En soumettant la liqueur à l'ébullition, on a d'abord pour objet d'en expulser l'air et puis de précipiter un peu d'albumine, en détruisant en même temps l'activité de celle qui reste. Des moûts qui n'ont pas été bouillis ne produisent jamais, après fermentation, quelle qu'ait été l'énergie du ferment produit, des bières de bonne qualité. Il est donc indispensable de les soumettre à l'ébullition et de prolonger l'opération assez longtemps, parce qu'on détruit ainsi l'activité des corps albuminoïdes en les décomposant, et qu'on produit aussi des matières colorantes, comme on l'a fait en traitant de même le malt. La température de l'ébullition est

d'environ 100° centigrades, et l'on remarquera que cette température est bien supérieure à celle que l'on emploie pour produire le malt pâle, séché à l'étuve. Dans le malt, on obtient, ainsi que je viens de vous le dire, la destruction partielle des corps albuminoïdes, et la production des matières colorantes provient, dans ce cas comme dans celui de la décoction des moûts, non pas du sucre, mais de la destruction d'une partie des matières albuminoïdes ; — en d'autres termes, de la caramélisation d'une partie de l'albumine. Or, de même qu'on ne peut fabriquer de bonne bière avec du malt qui n'a pas été séché à l'étuve, je soutiens, de même, qu'on ne peut en produire avec du moût non bouilli, et cela pour la même raison. D'après une vieille maxime qui me paraît excellente, il suffirait d'un bouillon de courte durée pour les bières courantes, c'est-à-dire pour celles qui sont destinées à être consommées presque immédiatement ; mais pour les bières de conserve, qu'on veut garder longtemps, une longue ébullition est indispensable. Dans le cas des bières de conserve, il faut se prémunir contre l'action destructive des matières albuminoïdes, et de même qu'on a eu bien soin, dans ce but, de faire sécher le grain à l'étuve, de même on devra soumettre les moûts à une ébullition prolongée.

Si, dans cette opération, il se trouvait par hasard que de l'amidon insoluble existât dans le moût, il serait converti en amidon soluble et non en dextrine, car l'amidon soluble n'est pas changé en dextrine par l'action de la chaleur. D'autre part, si l'on a fait passer de l'amidon insoluble dans la chaudière, on retrouvera cet amidon dans le même état durant toutes les opérations suivantes ; enfin, la dextrine ne se convertit pas en sucre par l'ébullition. Je sais que l'opinion générale des brasseurs est que la dextrine absorbe de l'eau et se convertit en sucre. Cela peut être, mais je déclare que, dans les deux ou trois expériences que j'ai faites pour vérifier cette assertion, je n'ai pas trouvé que la dextrine eût absorbé de l'eau en quantité appréciable et eût formé du sucre, même après deux ou trois heures d'ébullition. Un autre objet très-important qu'on se propose par la décoction, c'est de dissoudre les parties constituantes du houblon, dont l'un des éléments aide à la précipitation de l'albumine. Vous remarquerez donc que dans toutes les phases de la fabrication, on se débarrasse chaque fois d'un peu d'albumine, d'abord dans l'opération du brassage, puis dans celles de la décoction et du refroidissement, et enfin dans la fermentation.

Passons maintenant à l'étude des houblons. Parmi les plantes de l'ordre des *Urticacées*, ou famille des orties, on trouve le lupulin (*Humulus lupulus*) qui est employé dans la fabrication de la bière. Cependant, pour les brasseurs, la dénomination de *houblon* ne s'applique qu'aux chatons ou cônes de la plante femelle. Ces cônes sont composés d'écailles obtuses, imbriquées, verdâtres, couvertes surtout à leur base de petits grains pulvérulents, d'un jaune doré, résiniformes, formant ce qu'on appelle *la poudre*. Cette poudre contient le principe amer qui est un des principaux ingrédients de la bière. La plante mâle, qui ne renferme pas ce principe, n'est pas naturellement employée. La quantité de poudre comparée au poids total des houblons varie dans la proportion de 10 à 15 et même 20 pour 100.

Avant de passer à l'examen des propriétés chimiques des houblons, je mentionnerai les diverses sortes de ce produit qui sont recherchées pour les usages de la brasserie. Je ne dirai rien des houblons anglais dont la qualité vous est connue. Parmi ceux de France, je citerai ceux que produit l'Alsace, qui sont peut-être des meilleurs. Les houblons de Belgique sont de beaucoup inférieurs, ceux surtout des environs d'Alost, qui sont tout à fait grossiers. La Bohême est le pays qui fournit probablement, dans le monde entier, les plus beaux produits de ce genre. Il se peut qu'en parlant ainsi je froisse les susceptibilités de mes compatriotes, car nous considérons, en Angleterre, les houblons du Kent comme incomparablement supérieurs à ceux de toutes les autres provenances ; mais il faut bien s'avouer que le brasseur allemand ne laisse pas arriver les houblons de son pays en Angleterre, car il est disposé à les payer bien plus cher que nous, et nous verrons plus tard pour quelles raisons. Quant aux houblons de Bavière, ceux que l'on récolte près de Spalt sont réputés tenir le premier rang pour les propriétés qu'ils ont de purifier et de conserver les bières. Après eux viennent ceux des environs de Kinding, Wolznack, et puis enfin ceux de Weingarten, Stirn et Hersbruck. Voici un assez bel échantillon provenant du Wurtemberg.

A la suite des houblons que je viens de mentionner, on peut ranger ceux de Baden-Baden,

et parmi les meilleures espèces de ce pays, je signalerai celles qui sont produites aux environs de Schwetzingen, Sandhaaven, Friedrickstlial, Hockenhein et Walldorf. La nomenclature que je viens de faire de ces houblons est basée sur leurs valeurs respectives pour la fabrication de la bière. Pour conserver les houblons pendant un certain temps, il faut les faire sécher; mais je ne m'étendrai pas longuement sur ce sujet. Dans cette opération du séchage, les houblons sont presque toujours soumis à l'action du soufre, — je ne veux pas dire à l'action du soufre lui-même, mais à celle de l'acide sulfureux qui se dégage dans la combustion de ce corps.

En 1855, le gouvernement bavarois nomma une commission, dont faisait partie l'illustre chimiste Liebig, pour examiner la question de savoir si le soufrage était nuisible au houblon, et s'il n'était pas préjudiciable à la fermentation. La Commission poursuivit ses travaux pendant deux ans et fut assistée dans ses recherches par les brasseurs les plus expérimentés. Elle décida deux points: 1° que le soufrage des houblons était un avantage, et 2° qu'il ne portait pas préjudice à la fermentation. On conclut de même relativement à l'action de l'acide sulfureux. En effet, on emploie quelquefois le soufre en nature pendant que le houblon pousse dans le sol, afin de détruire les diverses maladies auxquelles cette plante est sujette, comme la vigne. Mais le soufre sert aussi à sophistiquer les houblons avec l'extrait de malt. Je vais vous indiquer la méthode facile à suivre pour découvrir si la plante a été soumise à l'action du soufre en poudre pendant sa croissance, ou bien si, dans le but de la sophistiquer, on l'a traitée avec du soufre mêlé à de l'extrait de malt ou par tout autre moyen. Si l'on fait agir sur des houblons de l'hydrogène pendant qu'il se dégage de la décomposition de l'acide hydrochlorique, on voit ce corps s'unir au soufre et former ce gaz hydrogène sulfuré que l'on trouve dans les tuyaux de conduite. Si les houblons ont été soumis depuis fort peu de temps à l'action de l'acide sulfureux, il est inutile d'en rechercher la présence, car nous avons dit, en vous citant l'opinion des commissaires interrogés par le Gouvernement bavarois, qu'elle était avantageuse; mais il arrive bientôt que l'acide sulfureux change de nature et passe à l'état d'acide sulfurique. Lorsque le soufre est ajouté en poudre, il ne s'oxyde plus et voici comment on découvre son existence. On prend un petit flacon muni d'un tube d'ouverture et d'un autre de dégagement, on y met un échantillon de houblon avec de l'eau, puis un peu de zinc, et l'on ferme l'appareil en faisant passer le tube de dégagement dans un vase contenant de l'acétate de plomb ou de la litharge ordinaire, en solution dans du vinaigre en excès. En faisant cette expérience, il faut faire attention que le zinc contient souvent du soufre, et que l'acide hydrochlorique peut en renfermer également; aussi conseillerai-je d'user de produits parfaitement purs, ou d'essayer préalablement le zinc et l'acide avant d'ajouter le houblon. L'appareil étant disposé comme je viens de l'indiquer, on verse un peu d'acide hydrochlorique par l'ouverture du flacon, et l'on voit que cet acide est graduellement attaqué par le zinc et forme de l'hydrogène. Ce gaz qui vient au-dessus produira peu à peu, si le flacon renferme du soufre à un état quelconque, à celui de sulfites, etc., de l'hydrogène sulfuré qui révélera sa présence de la façon bien connue dans l'autre vase renfermant de l'acétate de plomb. De tous les échantillons que l'on vient de soumettre devant vous, un seul n'a donné lieu à aucune réaction et ne contenait pas, par conséquent, de soufre; tous les autres qui en renfermaient ont produit un précipité incontestable de sulfure noir de plomb.

Les houblons nouveaux sont les plus actifs; une lente oxydation convertit leur huile en d'autres produits, parmi lesquels on peut citer l'acide valérianique. Cet acide possède une odeur et un goût désagréables; bien plus, il a l'inconvénient de réduire la proportion d'huile et d'opérer une moindre dissolution des résines et des principes amers qui leur sont associés. Les houblons sont quelquefois altérés. Pour cela, on mêle les anciens avec les nouveaux, on les soufre ensemble, ou plutôt on commence par les plus anciens. Une autre sophistication consiste à les saupoudrer avec des résines jaunes qui les font paraître plus riches. D'autres ois, on les humecte avec un extrait de malt très-condensé qui leur donne un aspect gluant et poisseux; enfin, ceux qui opèrent d'une façon plus scientifique imprègnent les houblons d'une forte solution de gentiane ou de quelque autre racine amère mêlée à de la gomme et à de l'ocre, et prétendent les *améliorer* par ce moyen sous le rapport de l'amertume, de la couleur et de la viscosité. On distingue facilement les houblons soufrés de ceux qui ne l'ont pas été,

car les premiers ont toujours la tige plus noire que les chatons correspondants. Les feuilles et la poudre du houblon fournissent quatre éléments importants, savoir : des huiles essentielles, des résines et les principes qui leur sont associés, et enfin du tannin. Les huiles essentielles forment 2 pour 100 du poids total de la poudre, résultat qui varie suivant les analyses ; dans tous les cas, elles n'existent pas dans les feuilles de la plante. Ces huiles particulières ne sont pas des huiles de soufre, car elles n'en contiennent pas. L'une distille au-dessus de 100° centigrades ; l'autre demande une température beaucoup plus élevée pour sa volatilisation. L'oxydation de ces huiles donne lieu à d'autres produits, parmi lesquels nous avons déjà cité l'acide valérianique qui caractérise les houblons vieux, et dont on ne trouve pas trace en opérant sur des houblons nouveaux. Les huiles essentielles n'ont pas seulement de l'importance à cause de leur arome, mais encore parce qu'elles sont des intermédiaires qui servent à dissoudre les résines et les substances amères ; elles forment avec elles une combinaison qui leur permet d'être solubles dans l'eau. Dans la décoction, les matières combinées cessent de l'être, une partie de l'huile se volatilise et l'autre reste dans le moût. Les résines et les substances amères qui ont été séparées sont alors dissoutes par la glucose contenue dans le brassin. Si ces matières ne se trouvaient pas encore en ce moment dissociées des huiles, elles seraient alors perdues entièrement, ou à peu près, dans l'opération du refroidissement.

Si une ébullition prolongée a l'inconvénient de faire évaporer une partie de l'arome délicat de l'huile, elle a l'avantage d'opérer plus complétement la séparation des résines et des principes amers. Les résines forment 2 pour 100 du poids, mais les analyses ne sont pas toutes d'accord sur ce point, parce qu'il est difficile de déterminer le percentage de quelques-uns de ces corps. Elles constituent les dissolvants ou véhicules des substances amères, et sont solubles dans la glucose. Dans la fermentation, la glucose se décompose et donne naissance à de l'alcool ; une partie des résines en question, mêlées à quelques principes amers associés, se sépare du liquide et passe dans la levûre, tandis qu'une autre portion, le plus souvent la plus considérable, est dissoute par l'alcool. Par l'oxydation, ces résines deviennent insolubles ; cependant, tant qu'il reste de l'huile, on est à peu près certain qu'elles se dissoudront pendant la décoction, et l'on a ainsi une sorte de garantie de la bonne qualité des houblons.

Pour obtenir les substances amères qui se trouvent dans les houblons, on peut faire un extrait alcoolique de ceux-ci et le faire évaporer jusqu'au point de se débarrasser de la plus grande partie de l'alcool. Si l'on soumet ensuite le résidu à l'ébullition avec de l'eau, on sépare l'huile des résines et une portion de cette huile se volatilise. On fait évaporer de nouveau et l'on précipite le tannin et l'acide oxalique au moyen de la chaux ; on filtre la liqueur pour la séparer du précipité, et, après une nouvelle évaporation, on la traite avec l'éther afin de dissoudre complétement ce qui reste de résine. Le résidu final, soumis à une complète vaporisation, donne pour résultat la substance amère demandée. Cette substance est jaune, légèrement soluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool ; elle jouit d'une amertume très-prononcée.

L'élément important qui se trouve aussi dans le houblon est le tannin, et son importance vient surtout de la propriété qu'il a de précipiter la matière albuminoïde. Si l'on prend un moût fait avec du malt d'orge, et si l'on y ajoute une solution de tannin, on obtiendra un précipité de la matière albumineuse. Soumis à l'ébullition, ce précipité se redissoudra et le moût finira par devenir presque clair, mais si l'on vient ensuite à le refroidir, l'albumine qu'il contient se précipitera de nouveau. Les houblons sont loin d'être le produit le plus économique qui fournisse cet agent de précipitation de l'albumine, car ils ne contiennent que 2 ou 3 pour 100 de tannin, suivant leur qualité, et cette proportion, prise en moyenne, est très-minime. Dans certains cas, en Allemagne, on emploie une source de tannin bien moins chère pour précipiter une partie de l'albumine, mais non pas toute. Les brasseurs de ce pays savent fort bien qu'ils ne précipitent ainsi qu'une portion de l'albumine, celle qui peut l'être, car il en reste toujours à l'état soluble qui résiste à cette première réaction, et c'est alors qu'ils emploient une solution de cachou ordinaire, de Bombay, qui contient environ 50 pour 100 de tannin. Cette substance, si elle n'a pas subi une préparation spéciale, a le désavantage d'apporter des matières colorantes au moût ; mais si le tannin était préalablement précipité par l'acide, on se débarrasserait de cette coloration et l'on pourrait même avoir de l'acide tannique pur.

Ce produit, employé en petite quantité dans de forts brassins, remplacerait jusqu'à un certain point un des constituants du houblon, mais non les résines et les principes amers qui sont dans ses huiles.

Je vous dirai quelques mots sur un ou deux points relatifs à l'action des éléments du houblon, car nous sommes maintenant en état d'examiner une ou deux questions qui font le sujet de vives controverses parmi les brasseurs. Une décoction prolongée est-elle nécessaire, et combien de temps faut-il faire bouillir le moût?

D'après ce que nous avons appris sur l'action d'une température élevée, en présence de l'humidité, sur la matière albuminoïde de l'orge de malt pendant son étendage sur le plancher de l'étuve, et d'après ce que nous avons vu se passer dans l'opération du brassage, vous conviendrez avec moi que l'objet principal de l'ébullition n'est pas de précipiter l'albumine. Certes, la décoction remplit là un rôle important, lorsqu'elle opère la précipitation d'une portion de cette albumine qui se coagule, comme le blanc d'œuf, par la chaleur, mais elle agit aussi très-efficacement en opérant la décomposition de l'autre partie. Voilà pourquoi je considère l'ébullition comme nécessaire, et cette ébullition ne doit pas durer seulement une demi-heure ou trois quarts d'heure, temps suffisant pour précipiter l'albumine du blanc d'œuf, mais elle doit être assez prolongée pour que le moût produise une bière de bonne qualité et de conserve. Ce temps dépend naturellement du malt que l'on emploie et de la nature du produit qu'on veut fabriquer. Par la décoction, ne l'oublions pas, on caramélise les principes albuminoïdes solubles et l'on détruit leur organisation complexe: on produit, en un mot, par ces changements, des corps albuminoïdes qui jouissent d'une moindre énergie. Il convient donc, à mon avis, à moins que d'employer les méthodes allemandes *dickmaisch* et *lautermaisch*, dans lesquelles on fait usage d'ébullitions longues et répétées, de soumettre les moûts à une décoction prolongée, pour jouir ainsi des avantages inhérents au procédé allemand, — avantages analogues à ceux que l'on obtient pareillement dans les opérations de cuisine domestique, lorsqu'on fait bouillir longtemps le lait ou le jus de viande, afin de les empêcher de se gâter. Une seconde question est celle-ci : faut-il ajouter le houblon au moût, au commencement de l'ébullition et tout à la fois, ou n'opérer le mélange que peu à peu et par portions? Les uns disent qu'il est plus simple et meilleur de mettre tout le houblon d'un seul coup; d'autres prétendent qu'il vaut mieux ne l'ajouter que peu à peu, ou, du moins, en trois ou quatre fois, et ne verser la dernière portion qu'une demi-heure avant la fin de l'ébullition. Comme toutes les opinions les plus controversées, celles-ci ont respectivement leurs partisans. Si l'on soumet le houblon à une décoction prolongée, ses écailles produisent une amertume rude et forte. Quant à moi, j'attache peu d'importance à la perte d'une partie de cette huile volatile; je crois qu'il est absolument nécessaire de désorganiser le composé d'huile et de résine, parce que l'on perd autrement le grand avantage du houblon.

Je sais bien qu'une longue ébullition détruit la délicatesse du principe amer et que l'on n'a plus que l'amertume due aux feuilles; mais, d'un autre côté, si l'on adopte l'autre système, celui de n'ajouter le houblon que par portions, de façon que la dernière ne soit mise dans le moût que vers la fin de la décoction, on manque souvent de produire cette décomposition si importante sur laquelle j'ai insisté, celle des corps résineux et de l'huile.

Quoi qu'il en soit, je serais porté, dans le cas d'une décoction prolongée, à ne pas mettre le houblon au commencement de l'opération et à ne l'ajouter qu'une demi-heure après; on pourrait d'abord retirer l'écume qui s'est formée sur le moût, ajouter le houblon et faire bouillir ensuite pendant une heure ou une heure et demie, comme on le jugera convenable.

En ce qui concerne la quantité de houblon à employer, c'est au brasseur à la déterminer suivant la nature de sa fabrication; mais je ne puis m'empêcher de dire que la proportion m'en paraît trop forte dans les bières amères d'Angleterre. On me répondra qu'on en use ainsi pour empêcher la décomposition et les changements qui pourraient se produire dans les bières, mais je ne crois pas que cette opinion soit tout à fait fondée. Dans le système bavarois, on n'emploie qu'une très-petite quantité de houblon pour les bières dites *courantes*, c'est-à-dire consommées immédiatement, au printemps et à l'été; les brasseurs de ce pays ne mettent que $^1/_2$ à 1 pour 100 de houblon pour 100 en poids de malt employé, c'est-à-dire la moitié, les trois quarts d'une livre ou la livre entière pour 100 livres de malt, et c'est là une bien

faible proportion. Même pour les bières de garde, la quantité de houblon employée, qui dépend naturellement de la nature du produit, varie de 1 livre à 1 livre $^1/_2$ pour 100 livres de malt ; dans certains cas, bien que la proportion me paraisse considérable, on en met jusqu'à 2 livres par 100 livres de malt.

Certes, toutes les personnes qui connaissent les pratiques suivies à ce sujet dans les brasseries anglaises trouveront les proportions de la méthode bavaroise comparativement bien peu élevées. Sur le Continent, les houblons sont utilisés non-seulement pendant la décoction, et comme en Angleterre, dans les barils, après fermentation complète, mais encore de deux autres manières curieuses qui méritent d'être mentionnées. La première méthode consiste à mettre le houblon dans la cuve-matière même, sans doute afin de prévenir la solution d'une trop grande quantité de matière albuminoïde soluble; dans la seconde, on ajoute le houblon dans les cuves de fermentation. Ces deux systèmes sont très-étranges, surtout le premier.

Notre prochaine leçon sera consacrée à l'examen des opérations du refroidissement et de la fermentation. (*La suite prochainement.*)

COMPTES-RENDUS

DES

MÉMOIRES PUBLIÉS DANS LE BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE BERLIN

Par Frédéric Reverdin.

Dérivés nitrés de la série grasse. — Recherches sur la constitution des acides nitroliques.

Par MM. Victor Meyer et J. Locher.

(Voir *Moniteur scientifique*, 1873, p. 326 et suiv.; 1874, p. 254 et suiv., p. 639 et suiv.)

Il a été démontré, dans une notice précédente, que l'action de l'acide nitreux sur le nitroéthane donnait naissance à l'acide éthylnitrolique $C^2H^4N^2O^5$, qui peut être considéré comme une combinaison de l'acétyle.

Ce composé se forme par oxydation du nitroéthane $CH^3 - CH^2 - NO^2$ en $CH^3 - CO - NO^2$ et addition de NH à ce groupe, comme l'exprime la formule suivante :

$$CH^3 - CO - NO^2.NH.$$

Si cette hypothèse est juste, il n'y a que les composés nitrés renfermant le groupe $CH^2 - NO^2$, c'est-à-dire les dérivés nitrés des radicaux alcooliques primaires, qui soient susceptibles de donner naissance à des acides nitroliques. Ainsi, le nitropropane normal $CH^3 - CH^2 - CH^2 - NO^2$ pourrait donner un acide nitrolique, tandis que la pseudonitropropane n'en donnerait pas. L'expérience a prouvé que cette hypothèse est parfaitement juste.

Le nitropropane normal, traité en solution alcaline par une solution de nitrite de potassium et d'acide sulfurique, subit exactement la même transformation que celle qui a été décrite précédemment pour le nitroéthane.

Le pseudonitropropane soumis à la même réaction ne donne pas traces d'acide nitrolique ; il se forme un composé auquel manquent toutes les propriétés acides, et qui est insoluble dans la potasse, la soude et l'ammoniaque.

Acide propylnitrolique. — Les auteurs ont transformé de l'alcool propylique normal de Kahlbaum, à Berlin, d'après la méthode de MM. Meyer et Rilliet, en nitropropane bouillant à 125 - 127 degrés.

150 grammes d'alcool ont donné 34.5 de nitropropane pur.

Pour préparer l'acide propylnitrolique, on met le nitropropane en suspension dans environ dix fois son volume d'eau et on y fait passer de l'acide nitreux; on rend ensuite la liqueur alcaline par addition de potasse caustique, puis on ajoute à la solution, qui est devenue

rouge sang, de l'acide sulfurique jusqu'à décoloration ; on retire ensuite, du produit de la réaction, l'acide propylnitrolique au moyen de l'éther.

La réaction se passe d'après l'équation suivante :

$$C^3H^7NO^2 + HNO^2 = H^2O + C^3H^6N^2O^3.$$

L'acide propylnitrolique s'obtient par l'évaporation de l'éther en gros cristaux qu'on peut acilement purifier. Ce sont des prismes légèrement jaunes, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

L'analyse de ce composé a donné les résultats suivants :

	Calculé pour $C^3H^6N^2O^3$.	Trouvé.
C	= 30.51	30.10
H	= 5.08	5.09

L'acide propylnitrolique, de même que l'acide éthylnitrolique, possède une réaction fortement acide ; il se colore par les alcalis en rouge intense ; il se décompose par la chaleur en donnant des vapeurs rutilantes et en laissant comme résidu une liqueur acide qui est probablement de l'acide propionique.

L'hydrogène naissant décompose l'acide propylnitrolique en ammoniaque, en acide nitreux et en acide propionique :

$$C^3H^6N^2O^3 + H^2 + H^2O = NH^3 + NO^2H + C^3H^6O^2.$$

Action de l'acide sulfurique sur l'acide propylnitrolique. — L'acide sulfurique concentré décompose l'acide propylnitrolique en protoxyde d'azote pur et en acide propionique qui fut transformé en sel d'argent et analysé.

La formule suivante rend compte de cette décomposition :

$$\underbrace{C^3H^6N^2O^3}_{\text{Acide propylnitrolique.}} = N^2O + \underbrace{C^3H^6O^2}_{\text{Acide propionique.}}.$$

L'acide propylnitrolique fond à 60 degrés, tandis que le composé éthylique correspondant fond à 82 degrés ; il possède une saveur tout à la fois sucrée et astringente.

L'acide propylnitrolique se sépare de sa solution aqueuse sous forme d'huile qui cristallise facilement, tandis que l'acide éthylnitrolique s'en sépare sous forme de prismes brillants.

Action de l'acide nitreux sur le pseudonitropropane. — Lorsqu'on traite le pseudonitropropane par la méthode habituelle, la solution se colore en bleu foncé, puis il se forme un précipité blanc. Ce précipité est insoluble dans l'eau et les alcalis, et fort peu soluble dans l'éther. On en obtient 70 pour 100 de la quantité de pseudonitropropane employé.

Ce composé est remarquable par la couleur bleue que possèdent toutes ses solutions ; cette couleur provient probablement d'une décomposition partielle, car, lorsqu'on fond le précipité blanc, il se décompose en donnant une solution bleue intense.

Les auteurs supposent qu'on peut représenter cette nouvelle substance par la formule :

$$CH^3 - C\begin{Bmatrix} -NO^2 \\ -NO^2 \end{Bmatrix} - CH^3$$

et se réservent d'en faire une étude plus approfondie.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 670 et suiv.)

Sur le nitrobutane.

Par M. Eugène Demole.

Les dérivés nitrés de la série grasse possèdent des caractères chimiques différents, comme on vient de le voir dans la précédente notice, suivant que le groupe nitro est lié à un radical alcoolique primaire, ou à un radical secondaire. Il paraissait intéressant de déterminer ces différences sur les dérivés nitrés isomères d'homologues supérieurs.

L'auteur a étudié cette question sur le nitrobutane correspondant à l'alcool butylique de fermentation.

Le nitrobutane, qui fut préparé par la méthode ordinaire, se présente sous la forme d'une

huile jaune, plus légère que l'eau et possédant l'odeur de la menthe poivrée. Il fond à 137 - 140 degrés.

Le nitrobutane est soluble dans la potasse caustique, mais il est précipité de cette solution par les acides et ne donne pas de précipité avec une solution alcoolique de soude.

Il possède la formule :

$$C^4H^9NO^2.$$

Action du fer et de l'acide acétique sur le nitrobutane. — Le fer et l'acide acétique transforment le nitrobutane en butylamine, sans formation de produits secondaires. Cette combinaison s'obtient en chauffant au bain-marie le nitrobutane avec un excès de limaille de fer et de l'acide acétique étendu, jusqu'à ce que l'odeur particulière aux composés nitrés ait disparu. On distille le produit de la réaction avec de la potasse caustique et on reçoit les vapeurs qui se dégagent dans de l'acide chlorhydrique étendu; la solution évaporée laisse déposer un sel blanc complétement soluble dans l'alcool absolu. Ce sel est doué des mêmes propriétés que celles qui sont attribuées au sel d'isobutylamine.

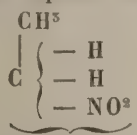
L'auteur se propose de faire une étude plus approfondie du composé nitré et de chercher à prouver que le radical butyle, contenu dans cette combinaison, est le radical non transformé de l'alcool butylique de fermentation. Il espère pouvoir donner prochainement quelques détails sur les dérivés bromés du nitrobutane et sur l'acide nitrolique de cette série.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 709 et suiv.)

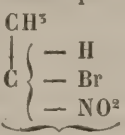
Recherches sur les produits de substitution des dérivés nitrés de la série grasse.

Par MM. Victor Meyer et J. Tscherniak.

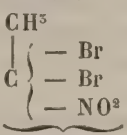
Acidité des produits de substitution des dérivés nitrés. — MM. Meyer et Wurster, qui ont précédemment préparé le mono et le dibromnitroéthane, ont montré que tandis que le nitroéthane est un acide faible, le dibromnitroéthane, au contraire, est un corps complétement neutre, et ont exprimé ces caractères différents par les formules suivantes :



Nitroéthane.
(Acide faible.)



Monobromnitroéthane.
(Acide plus fort.)



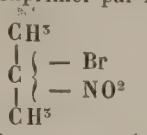
Dibromnitroéthane.
(Corps neutre.)

Le monobromnitroéthane renferme, comme le nitroéthane, l'atome d'hydrogène et le groupe nitro liés au même atome de carbone; l'atome d'hydrogène qui se trouve ainsi dans la sphère du groupe nitro est acidifié; il est substituable par les métaux; l'acidité du nitroéthane a été ainsi augmentée par l'addition d'un atome négatif de brome.

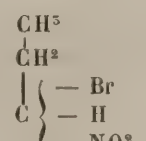
Le dibromnitroéthane, au contraire, ne contient plus d'atome d'hydrogène lié au même atome de carbone que le groupe nitro, mais il contient un atome négatif de brome de plus que la combinaison précédente.

Si cette hypothèse est juste, on peut en déduire qu'un hydrocarbure nitré secondaire (pseudonitropropane, par exemple) perdra son acidité par la substitution d'un atome de brome à un atome d'hydrogène, tandis qu'un hydrocarbure nitré primaire verra son acidité augmentée par le même fait.

Le pseudonitropropane et le nitropropane normal sont tous deux de faibles acides; leurs dérivés bromés, par contre, seront, d'après l'hypothèse précédente, l'un neutre, l'autre acide; ce qui peut s'exprimer par les formules suivantes :



Pseudonitropropane
bromé.
(Neutre.)



Nitropropane
normal bromé.
(Acide.)

Nombre des atomes de brome entrant dans la combinaison. — MM. Meyer et Wurster ont trouvé qu'il se formait, par l'action d'une molécule de brome sur une solution aqueuse de nitroéthane-potassium, une huile composée de nitroéthane, de monobromnitroéthane et de dibromnitroéthane.

La formation simultanée de ces trois composés s'explique aisément, si l'on songe que le brome réagit facilement par le nitroéthane-potassium et que le bromnitroéthane, qui prend naissance, agit comme acide plus fort sur le nitroéthane-potassium non encore transformé. Il se forme ainsi du nitroéthane qui n'est pas attaqué par le brome, tandis que le bromnitroéthane qui se trouve dans le produit de la réaction, en partie sous forme de sel de potasse, est facilement transformé en dibromnitroéthane.

Les trois équations suivantes rendent compte de cette réaction qui explique comment prennent naissance, grâce aux propriétés acides du monobromnitroéthane, les trois composés dont il vient d'être parlé.

I. $$\underbrace{C^2H^4\left\{\begin{matrix}K\\NO^2\end{matrix}\right\}}_{\text{Nitroéthane-potassium.}} + Br^2 = KBr + \underbrace{C^2H^4\left\{\begin{matrix}Br\\NO^2\end{matrix}\right.}_{\text{Monobromnitroéthane.}}$$

II. $$C^2H^4\left\{\begin{matrix}K\\NO^2\end{matrix}\right\} + C^2H^4\left\{\begin{matrix}Br\\NO^2\end{matrix}\right\} = \underbrace{C^2H^5NO^2}_{\text{Nitroéthane.}} + \underbrace{C^2H^3\left\{\begin{matrix}Br\\K\\NO^2\end{matrix}\right.}_{\text{Monobromnitroéthane-potassium.}}$$

III. $$C^2H^3\left\{\begin{matrix}Br\\K\\NO^2\end{matrix}\right\} + Br^2 = KBr + \underbrace{C^2H^3\left\{\begin{matrix}Br\\Br\\NO^2\end{matrix}\right.}_{\text{Dibromnitroéthane.}}$$

Il suit de ces considérations que tous les dérivés nitrés primaires doivent fournir, par l'action du brome sur leur sel de potasse, les dérivés mono et dibromés, tandis qu'une partie du dérivé nitré reste intacte.

Les dérivés nitrés secondaires ne fournirent pas la même réaction que le dérivé monobromé.

Dérivés bromés de substitution du nitropropane. — Les auteurs ont étudié les dérivés bromés des deux nitropropanes pour vérifier la justesse de leur hypothèse. Si leur hypothèse est juste, les règles suivantes doivent être confirmées par l'expérience.

1° Le sel de potassium du nitropropane normal, traité par une molécule de brome, doit fournir, outre le nitropropane, les dérivés mono et dibromés.

2° Le sel de potassium du pseudonitropropane ne donnera pas la même réaction que du pseudonitropropane monobromé.

3° Le nitropropane monobromé normal doit être acide; son isomère, le pseudonitropropane monobromé, doit être neutre.

4° Le nitropropane bibromé doit être neutre.

Action du brome sur le pseudonitropropane-potassium. — Lorsqu'on fait agir une molécule de brome sur une quantité équivalente de pseudonitropropane dissous dans une solution concentrée de potasse, il se forme une huile qui distille à une température presque constante et qui n'est composée que de pseudonitropropane monobromé :

$$C^3H^6\left\{\begin{matrix}Br\\NO^2\end{matrix}\right.$$

Ce composé se présente sous la forme d'une huile lourde, bouillant à 148 - 150 degrés, fortement réfringente. Il est complétement insoluble dans la potasse caustique concentrée. Sa formation peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix}CH^3\\|\\C\left\{\begin{matrix}-K\\-NO^2\end{matrix}\right.\\|\\CH^3\end{matrix}\right\} + Br^2 = KBr + \left\{\begin{matrix}CH^3\\|\\C\left\{\begin{matrix}-Br\\-NO^2\end{matrix}\right.\\|\\CH^3\end{matrix}\right.$$

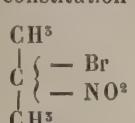
Action du brome sur le nitropropane-potassium normal. — Cette réaction se passe exactement comme celle du brome sur le nitroéthane-potassium. Le produit de la réaction, qui fut soumis à dix distillations fractionnées, fut divisé en trois portions, dont la première était constituée de nitropropane et les deux autres des dérivés mono et dibromés.

On obtient le dibromnitropropane en agitant le liquide fractionné passant au-dessus de 175 degrés, avec de la potasse caustique qui enlève les dernières traces du dérivé bromé; on décante, on lave l'huile avec de l'eau, on la sèche et on obtient, par une seule rectification, du nitropropane-dibromé complétement pur. Ce corps se présente sous la forme d'une huile incolore bouillant à 184 - 186 degrés. Elle est complétement insoluble dans la potasse caustique.

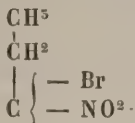
Monobromnitropropane. — Le nitropropane monobromé, purifié par plusieurs distillations fractionnées, bout à 155 - 165 degrés et contient probablement encore quelques traces de nitropropane dibromé.

Cette combinaison se distingue de son isomère, le pseudonitropropane monobromé, par sa solubilité dans la potasse caustique, c'est-à-dire par ses propriétés acides.

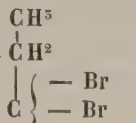
D'après les recherches précédentes, on peut admettre pour les combinaisons décrites les formules de constitution suivantes :



Pseudonitropropane monobromé. (Composé neutre.)



Nitropropane normal monobromé (Composé acide.)



Nitropropane normal dibromé. (Composé neutre.)

L'un des auteurs de cette communication, M. Tscherniak, a continué cette étude sur le nitrobutane tertiaire qui, d'après les considérations énoncées plus haut, ne doit pas fournir de dérivé bromé. L'auteur a pu s'assurer qu'il en était bien ainsi et se propose de poursuivre ces recherches.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 712 et suiv.)

Action de l'acide nitreux sur la diméthylaniline et recherches sur le nitrosophénol.

Par MM. A. Bayer et Henri Caro.

Pour préparer le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline, on traite 50 parties de diméthylaniline avec 100 parties d'acide chlorhydrique concentré et 750 parties d'un mélange de 1 volume acide chlorhydrique avec 2 volumes d'alcool; on refroidit le mélange et on y ajoute 100 parties de nitrite d'amyle.

Au bout de peu de temps, il se sépare des aiguilles jaunes qu'on porte sur un filtre et qu'on lave avec un mélange d'éther et d'alcool. On obtient ainsi, et en quantité presque théorique, le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sous la forme de petites aiguilles jaunes. Ce composé fond à 177 degrés et paraît se décomposer à cette température.

En agitant ce sel avec de l'eau additionnée de carbonate de potasse, on obtient la base pure sous la forme de feuilles vertes. Ces cristaux fondent à 92 degrés et distillent, en partie, avec la vapeur d'eau.

La nitrosodiméthylaniline, traitée à chaud par la soude caustique, se décompose intégralement en nitrosophénol et en diméthylamine :

$$C^6H^4(NO)N.(CH^3)_2 + H^2O = C^6H^4(NO)OH + N.(CH^3)_2H.$$

Le nitrosophénol fond et se décompose à 120 - 130 degrés. Il est facilement soluble dans l'eau et la soude caustique étendue.

Le nitrosophénol se transforme par oxydation en isonitrophénol et, par réduction, en amidophénol.

Lorsqu'on ajoute au nitrosophénol une petite quantité d'acide nitrique concentré, en ayant

bien soin de refroidir, il se dissout avec une couleur brune qui disparaît bientôt, tandis que la masse se prend en bouillie cristalline composée d'isonitrophénol pur. Ce composé, très-facilement soluble dans l'eau chaude, fond à 114 degrés ; il se dissout dans la potasse caustique avec une couleur jaune.

D'après la formation du nitrophénol, on peut se demander si l'acide nitrique chasse le groupe nitroso ou s'il l'oxyde en groupe nitro.

Si l'on ajoute à une solution bouillante de nitrosophénol, dans la potasse caustique, une solution aqueuse de ferricyanure de potassium, la solution passe du rouge brun au jaune.

En traitant la solution étendue et rendue acide par de l'acide sulfurique avec de l'éther, on obtient une grande quantité d'isonitrophénol.

D'autre part, le nitrosophénol est très-facilement transformé par l'action réductrice de l'étain et de l'acide chlorhydrique en amidophénol.

Le nitrosophénol se comporte comme les seules combinaisons nitroso bien étudiées jusqu'à présent, dans lesquelles le groupe NO est lié à l'atome de carbone, c'est-à-dire comme l'acide violurique et l'acide nitrosomalonique, décrits précédemment par l'un des auteurs de cette communication.

Le nitrosophénol présente encore une propriété intéressante. Lorsqu'on le dissout dans un excès d'acide phénique et qu'on ajoute à la solution de l'acide sulfurique peu concentré, la masse prend une coloration rouge cerise et se transforme, par addition d'eau et de potasse caustique, en une solution bleue. Cette réaction permet d'expliquer la formation de la matière colorante découverte récemment par M. Liebermann.

$$N\begin{Bmatrix} - C^6H^4.OH \\ = O \end{Bmatrix} + C^6H^5.(OH) = N\begin{Bmatrix} - C^6H^4.OH \\ - C^6H^4.OH \\ - OH \end{Bmatrix}$$

La combinaison non colorée qui prend ainsi naissance se transforme, probablement par oxydation simple, en matière colorante.

La diazorésorcine de M. Weselsky doit se former d'une manière analogue au moyen de la nitrosorésorcine et de la résorcine.

$$2C^6H^3.NO.(OH)_2 + C^6H^4.(OH)_2 = C^{18}N^2H^{12}O^6 + 2H^2O.$$

La formation de l'amidazobenzol, au moyen du diazoamidobenzol, s'expliquera également par la présence d'un produit nitroso de substitution, si l'on admet que le diazobenzol se transforme en nitrosoaniline, son isomère, et agit ensuite sur l'aniline.

$$C^6H^5N.N.(OH) = C^6H^4.(NH^2)(NO)$$
$$C^6H^4(NH^2)(NO) + C^6H^5.(NH^2) = C^6H^4.(NH^2).N.N.C^6H^5 + H^2O.$$

Le nitrosophénol s'obtient très-facilement au moyen de l'acide phénique. Pour le préparer, on dissout 5 parties d'acide phénique et 20 parties de nitrite de potasse dans 1000 parties d'eau et on ajoute au mélange, en le refroidissant, 10 à 12 parties d'acide acétique ordinaire au dixième, par petites portions et en agitant. On filtre après douze à seize heures et on agite la solution avec de l'éther. La solution éthérique abandonne par évaporation une quantité considérable de nitrosophénol.

Les auteurs se proposent de soumettre le nitrosophénol à une étude approfondie, ainsi que les dérivés nitroso des autres phénols.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 963 et suiv.)

Synthèse de l'acide sulfo-anthraquinonique.

Par M. C. Liebermann.

MM. Behr et Van Dorp ont récemment démontré que l'acide β- benzoylbenzoïque, chauffé avec de l'acide phosphorique anhydre, se transforme en anthraquinone.

L'auteur a trouvé depuis une modification encore plus simple de cette synthèse ; il obtient l'acide sulfo-anthraquinonique en chauffant de l'acide β- benzoylbenzoïque avec de l'acide sulfurique fumant jusqu'à ce que l'eau ne donne pas de précipité dans le produit de la réaction.

Les équations suivantes rendent compte de cette nouvelle méthode :

$$C^{14}H^{10}O^{5} - H^{2}O = C^{14}H^{8}O^{2}$$
$$C^{14}H^{8}O^{2} + 2H^{2}SO^{4} = C^{14}H^{6}(SO^{3}H)_{2}O^{2} + 2.H^{2}O.$$

L'alizarine préparée au moyen de cet acide présente les caractères qui lui sont propres.

Un nouveau procédé de fabrication de l'alizarine se présentera tout naturellement lorsqu'on sera arrivé à préparer industriellement le chlorure de benzyle, le benzyltoluène et l'acide benzoylbenzoïque.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 805 et suiv.)

Sur l'éther oxalique de la sulfo-urée.

Par M. H. Nencki.

La facilité avec laquelle l'atome d'hydrogène de la sulfo-urée est susceptible d'être remplacé par un radical organique, a engagé l'auteur à étudier l'action de l'éther oxalique sur ce composé.

On devait s'attendre à obtenir ainsi l'éther éthylique de l'acide sulfo-oxalurique ou l'acide sulfoparabanique, suivant qu'il se formerait 1 ou 2 molécules d'alcool.

$$\underbrace{C^{2}O^{2}\left\{\begin{matrix}-OC^{2}H^{5}\\-OC^{2}H^{5}\end{matrix}\right\}}_{\text{Ether oxalique.}} + \underbrace{CSH^{4}N^{2}}_{\text{Sulfo-urée.}} = \underbrace{\left\{\begin{matrix}CS\\C^{2}O^{2}(OC^{2}H^{5})\\H^{5}\end{matrix}\right\}N^{2}}_{\text{Ether éthylique de l'acide sulfo-oxalurique.}} + C^{2}H^{6}O$$

$$C^{2}O^{2}\left\{\begin{matrix}-OC^{2}H^{5}\\-OC^{2}H^{5}\end{matrix}\right\} + CSH^{4}N^{2} = \underbrace{\left\{\begin{matrix}CS\\C^{2}O^{2}\\H^{2}\end{matrix}\right\}N^{2}}_{\text{Acide sulfoparabanique.}} + 2(C^{2}H^{6}O)$$

La désulfuration de la combinaison obtenue par une de ces réactions aurait présenté de l'intérêt. En effet, une solution aqueuse ou alcoolique de sulfo-urée additionnée d'éther oxalique laisse déposer aussitôt des cristaux possédant la formule :

$$(CSN^{2}H^{4}))_{2}C^{2}O^{2}(C^{2}H^{5}O^{2})_{2}$$

combinaison moléculaire de la sulfo-urée avec l'éther oxalique.

L'eau bouillante réduit cette substance en ces deux composants ; l'ammoniaque la décompose également avec formation d'oxamide. Chauffée avec de l'aldéhyde ammoniaque, elle donne naissance à de l'oxamide et à la combinaison ammoniacale de diéthylidène-sulfo-urée :

$$C^{5}H^{11}N^{3}S,$$

autrefois décrite par l'auteur. Si l'on admet que l'aldéhyde-ammoniaque est un composé oxamidé, le composé ainsi obtenu doit être de la monoamidodiéthylidène-sulfo-urée et doit posséder la formule de constitution :

$$\left\{\begin{matrix}CS\\CH^{3}.CH(NH^{2})\\CH^{3}CH\\H\end{matrix}\right\}N^{2}$$

L'analyse de l'éther oxalique de la sulfo-urée a donné les résultats suivants :

		Trouvé.			Calculé.		
C	=	31.88	32,01 pour 100.		C^{8}	=	32.21
H	=	6.38	6,42	—	H^{18}	=	6.04
N	=	18.89	.....	—	N^{4}	=	18.8
					S^{2}	=	21.47
					O^{4}	=	21.47

Ce composé fond à 150 degrés et se décompose en deux liquides, la sulfo-urée occupant la couche inférieure et l'éther oxalique.

L'auteur n'a pas réussi, même en opérant à une température plus élevée, à opérer la synthèse de l'acide sulfoxalurique et de l'acide sulfoparabanique.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 779 et suiv.)

La phénylène-diamine comme produit secondaire dans la fabrication de l'aniline.

Par M. A.-W. HOFMANN.

La phénylène-diamine se trouve dans les huiles provenant de la rectification de l'aniline et passant à une haute température, c'est-à-dire dans les « queues d'aniline. »

La préparation de cette combinaison à l'état pur ne présente aucune difficulté. On sature les huiles brunes dont il vient d'être question avec de l'acide chlorhydrique; le liquide s'échauffe et se prend par le refroidissement en une bouillie cristalline grise qu'on dissout dans l'eau chaude. On filtre et on obtient, par le refroidissement, des cristaux qui, lavés à l'acide chlorhydrique concentré, sont presque blancs. On détermina la quantité de chlore contenue dans ce composé, quantité qui fut trouvée correspondante à celle que doit renfermer le chlorhydrate de diphénylène-diamine :

$$C^6H^4(H^2N)_2 . 2HCl.$$

Ce sel décomposé avec de la soude caustique donne un liquide brun distillant à 280 degrés et cristallisant par le refroidissement.

Les cristaux fondent à 63 degrés et présentent les mêmes caractères que ceux de phénylène-diamine obtenue au moyen de la binitrobenzine.

La base fut soumise à l'analyse et on obtint les chiffres suivants :

			Calculé.	Trouvé.
C^6	=	72	66.66	66.75
H^8	=	8	7.40	7.55
N^2	=	28	25.94	....

La provenance de la phénylène-diamine, dans les produits secondaires de la fabrication de l'aniline, s'explique facilement par le fait qu'une partie de la benzine peut être transformée en binitrobenzine qui est réduite ensuite en phénylène-diamine.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 812 et suiv.)

HÉLIOPHOTOMÈTRE NOUVEAU.

Par le professeur FEDERICO CRAVERI (1).

— Nous devons à l'obligeance de M. Dalican communication d'un travail intéressant que son ami M. Craveri, notre abonné, lui a communiqué, lors de son passage à Bra. M. Dalican a fait répéter devant lui l'expérience qui se trouve décrite dans cette notice, et vu fonctionner l'appareil. Il a jugé que cela pourrait convenir au *Moniteur scientifique*, et nous le remercions de nous avoir mis à même de faire connaître ce petit appareil très-apprécié en Italie. D. Q.

J'appelle héliophotomètre un appareil que j'ai inventé pour mesurer approximativement l'intensité de la lumière que le soleil nous envoie dans sa course diurne. Cet instrument faisait défaut dans les observatoires météorologiques. On sait avec quel soin l'on note la température, l'humidité, la direction et la vitesse du vent, tous phénomènes atmosphériques, étroitement rattachés et même en quelque sorte soumis à l'influence de l'astre qui nous éclaire; il est donc naturel de conclure de là que, s'il était possible de mesurer tous les jours l'intensité de la lumière émise par le soleil, et de tenir un registre de ces observations, on y trouverait un moyen de contrôle efficace et que l'on parviendrait à faire progresser de plus en plus la climatologie des pays qui possèdent des observatoires météorologiques.

L'héliophotomètre, que je soumets à l'examen des personnes adonnées aux sciences physiques, n'est pas un appareil d'une exactitude rigoureuse, et son maniement n'exige pas une

(1) Extrait du *Bulletin météorologique du Collége royal Charles-Albert*, à Moncalieri, vol. VII, n° 5; et traduit de l'italien, pour le *Moniteur scientifique*, par M. BAYLE.

longue et difficile pratique; c'est un modeste instrument que l'on peut acquérir à peu de frais; il est comparable, quant à son usage, à tous les appareils dont sont pourvus les observatoires météorologiques modernes, et qu'il suffit de consulter toutes les vingt-quatre heures pour enregistrer leurs données numériques.

L'idée de posséder une mesure quelconque de la lumière solaire germa dans mon esprit, il y a quelques années, lorsque je découvris qu'il n'est pas impossible, en additionnant certains nombres indiqués par les thermomètres pendant les mois de croissance du raisin, de prédire avec quelque probabilité la qualité de la récolte à venir. Il est vrai que la température est un des principaux facteurs de la végétation; cependant personne ne met en doute que celle-ci ne dépende absolument de la force de la radiation solaire; et, de plus, l'effet de la lumière, que les thermomètres ne peuvent accuser, a, parfois, plus d'importance pour les végétaux que les données de la température.

Je croyais alors qu'il était nécessaire pour la réussite des observations sur la lumière solaire, de posséder un héliostat, appareil trop délicat et trop coûteux; aussi en abandonnai-je l'idée. Ce fut seulement au commencement de l'année 1873 que je me décidai à entreprendre des essais très-faciles à exécuter. A cet effet, j'enfermai des petites feuilles de papier photographique dans une caisse, et je disposai cet imparfait appareil de telle sorte qu'il tombât sur les feuilles quelques rayons solaires, tandis que je faisais avancer le papier avec la main. Ayant vu l'heureux résultat de ces premières tentatives, je me décidai à faire exécuter l'héliophotomètre tel que je vais le décrire.

I. — L'appareil.

Une caisse de bois dur (Fig. 1), longue de 280 millimètres, large de 145 millimètres, haute de 200 millimètres, aux parois épaisses de 30 millimètres, forme un parallélipipède placé sur

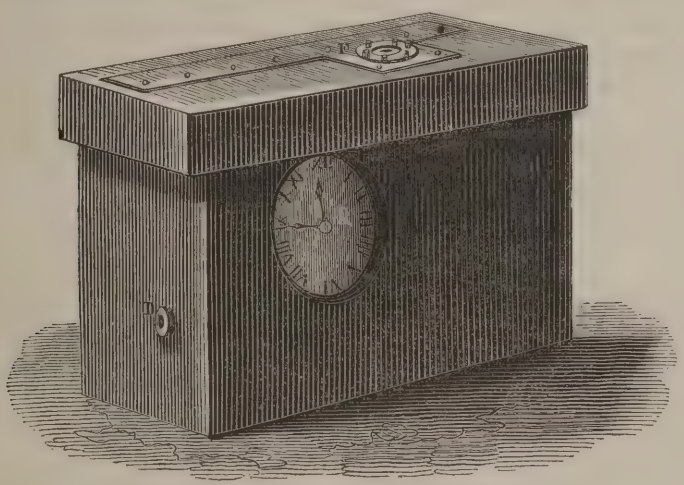


Fig. 1.

un support, en un lieu découvert, ou rien ne fait obstacle à l'action directe du soleil.

Toutefois, la face supérieure de l'appareil ne peut conserver, pendant les douze mois de l'année, la position horizontale, parce que, le soleil s'abaissant pendant l'hiver trop au-dessous de l'équateur, ses rayons tomberaient obliquement sur cette face. Il est donc nécessaire de suivre en cette saison, sinon exactement, du moins approximativement, le mouvement du soleil. On obtient ce résultat en inclinant peu à peu l'héliophotomètre vers le sud, depuis le mois de septembre jusqu'à décembre; on diminue ensuite l'inclinaison en sens inverse jusqu'à mars, époque à laquelle on rétablit la position horizontale.

L'une des faces principales du parallélipipède, normale à la partie supérieure susdite, représente l'ouverture ou porte, fixée avec des charnières, de manière qu'en ouvrant cette porte on ait libre accès à toute la cavité intérieure, comme on le voit dans la Fig. 2.

A la paroi opposée à la porte et en dedans, on attache une horloge à ressort et à spirale, et en ouvrant un large trou dans le bois, on fait présenter au côté extérieur de la caisse son

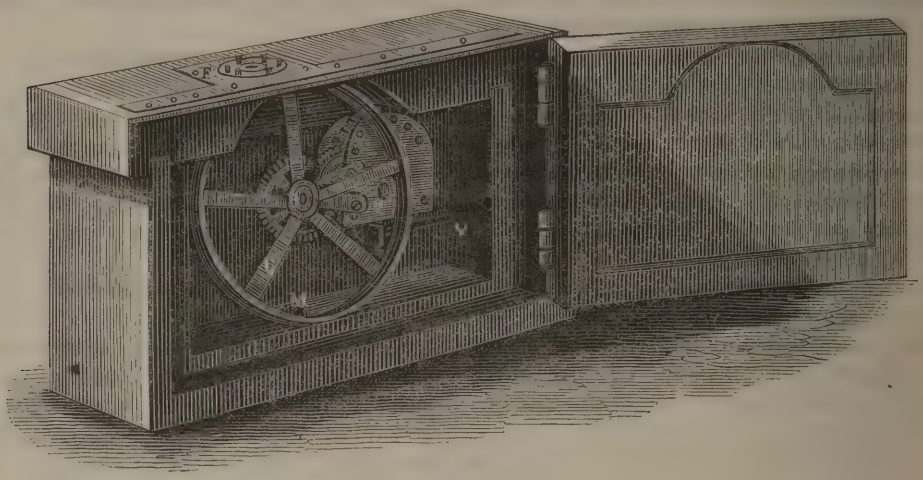


Fig. 2.

cadran Q (Fig. 1) muni d'un bon verre, pour préserver le mécanisme des injures de l'atmosphère.

A cette horloge s'adapte une roue dentée B (Fig. 2), qui reçoit le mouvement de celle de son tambour O renfermant le ressort. Cette roue n'accomplit qu'une révolution en vingt-quatre heures. A son pivot on suspend, au moyen d'une vis mobile, un grand tambour de laiton dont la circonférence est de 520 millimètres et le diamètre de 16 millimètres. Sur la surface de ce tambour, on applique une bande de papier, comme on fait pour les télégraphes de Morse de notre pays. On fixe les extrémités de cette bande au moyen de la pièce M.

Pour abréger, je ne décris pas le mécanisme à l'aide duquel on fixe la bande sur le tambour; il suffit de dire qu'en quelques secondes on enlève ou on fixe cette bande, laquelle reste parfaitement en place.

Quand on met le tambour dans la caisse à sa place, il se trouve en position normale à la paroi supérieure, occupant la ligne médiane de la cavité interne, et la partie supérieure du tambour reste presque tangente à la paroi interne susdite, à la distance d'une fraction de millimètre d'un diaphragme F (Fig. 1 et 2) de platine, présentant une entaille rectangulaire longue de 3 millimètres et large de 1 millimètre, fixé sur le côté supérieur de la caisse, de telle sorte que la bande de papier reste à découvert, grâce au trait laissé à jour par la fente et immédiatement au-dessous d'elle. Ce diaphragme est protégé par un verre de montre contre les intempéries. Les rayons solaires, pénétrant dans la fente, frappent la bande de papier photographique qui enveloppe le tambour, même lorsque l'astre est très-rapproché de l'horizon sensible. Un bouton extérieur D (Fig. 1)sert à faire mouvoir une vis V (Fig. 2), laquelle permet d'élever ou d'abaisser le tambour C pour le rendre tangent à la fente.

II. — Préparation des bandes.

On découpe des bandes de papier photographique d'une longueur de 610 millimètres; on les roule sur elles-mêmes en spirale, et on les immerge dans une solution de sel de cuisine à 4 pour 100. On pratique cette opération dans un verre ordinaire, en ayant soin d'agiter les papiers avec une baguette de verre, en élargissant et rapprochant, à plusieurs reprises, les tours de la spirale, de manière à éliminer les bulles d'air qui adhèrent au papier avec ténacité. L'immersion dure trois minutes pour chaque ruban de papier. Après l'avoir enlevé du bain, on le met à cheval sur un fil tendu pour le faire sécher. En opérant avec trois verres, on obtient facilement, en moins d'une heure, trente bandes chlorurées; on les sèche et on les conserve.

III. — Moyen de rendre les bandes sensibles a la lumière solaire.

J'ai constaté que les bandes chlorurées et baignées ensuite dans l'azotate d'argent brunissent en quelques jours, bien qu'elles soient conservées dans l'obscurité absolue; aussi faut-il en préparer peu à la fois. Je me borne à en apprêter quatre.

Le soir, pendant que l'on procède à la mise en marche de l'appareil (je vais bientôt la décrire), on verse dans deux verres une solution d'azotate d'argent à 20 pour 100. 80 c. c. de cette liqueur suffisent pour chaque verre. On plonge dans chacun d'eux une des bandes chlorurées, roulées en forme de spirale, et on l'agite avec une baguette pour chasser l'air. Après avoir attendu cinq minutes, on enlève la bande de papier du bain, en se servant de la baguette de verre et d'une petite pince, et on suspend ce ruban de papier au-dessus d'un plat pour le faire égoutter; on ne perd pas les gouttes d'azotate d'argent, qui sont ensuite rassemblées et versées dans une bouteille où l'on réunit les résidus de ce sel.

En un quart d'heure, on prépare quatre bandes, pendant qu'on fait les autres opérations, et on les laisse suspendues toute la nuit dans une chambre aux portes fermées, pour que le matin suivant les premiers rayons de lumière ne les frappent pas avant qu'on ne les mette dans un vase pour les conserver, mais toujours dans l'obscurité.

IV. — Manière de mettre l'appareil en marche.

Le soir, sur les neuf heures, on ouvre la porte de l'héliophotomètre, on dévisse le support et on enlève le tambour qui porte la bande avec le trait marqué par le soleil pendant les heures diurnes. Après avoir enlevé la bande de papier du tambour, on la roule et on la place dans un verre contenant de l'eau ordinaire; on l'y laisse pendant cinq minutes; puis, en opérant toujours avec la baguette de verre, on fait passer cette bande de papier dans un autre récipient contenant une solution d'hyposulfite de soude à 0.6 pour 100. Dix minutes suffisent pour que l'hyposulfite effectue son effet; alors, au lieu de retirer la bande de papier du bain, je reverse le liquide dans sa bouteille, et je répands sur la bande un peu d'eau que je rejette ensuite. Je termine en remplissant le verre avec de l'eau ordinaire, et je laisse la bande dans ce bain toute la nuit.

Pendant que s'exécutent ces opérations automatiques, on place sur le tambour la bande sensible qui doit servir pour le jour suivant; et, à un instant précis qu'on a soin de noter au crayon sur le papier lui-même, on place le tambour dans la caisse, en faisant coïncider un point connu du papier avec l'ouverture du diaphragme; puis on remet l'héliophotomètre à sa place, où il doit, le lendemain, recevoir les premiers rayons de la lumière solaire diffuse.

V. — Lecture et enregistrement des observations.

Le lendemain matin, j'expose au soleil la bande qui a séjourné toute la nuit dans l'eau pour la faire sécher. Elle restera, comme on le sait, plus altérée et plus obscure dans les régions où la lumière solaire a été plus intense, et moins dans les parties où cette action a été plus faible. Plaçant ensuite la bande sur une échelle qui représente la circonférence du tambour développée et divisée en heures et en quarts d'heure, je marque le point où commence et celui où finit l'action solaire; je divise l'intensité des teintes en sept tons que j'ai fixés; je détermine le temps qui correspond à chacune d'elles, et finalement j'enregistre les nombres ainsi obtenus sur un tableau. J'attache avec de la gomme les deux bouts de la bande sur un carton, et cette collection donne l'image authentique des empreintes solaires pendant les jours d'observation.

J'avais hésité un peu avant de me décider au sujet du nombre de divisions à former des teintes variées produites par la lumière, depuis la couleur la plus faible jusqu'au ton le plus obscur. J'adoptai enfin la division par sept; ce nombre est indiqué par les couleurs du spectre solaire, par les tons de la gamme musicale, etc. Toutefois n'ayant pas expérimenté pendant les mois de juin et juillet, je reste indécis pour ce cas particulier; ce ne sera qu'avec le progrès des années, et en collationnant de nombreuses expériences, qu'on pourra réellement établir la vraie règle à suivre.

Je terminerai ces indications en adressant des éloges bien mérités à mon concitoyen

G.-B. Luppo, horloger, qui m'a construit, avec une rare habileté, ce nouvel appareil, dont rien, depuis le début, n'a arrêté la marche; et les hommes qui s'y entendent savent quelles difficultés l'artiste avait à vaincre, car ce mécanisme devait résister aux températures extrêmes et aux injures atmosphériques.

Bra, 28 septembre 1873.

LABORATOIRE TECHNIQUE DU POLYTECHNICUM DE ZURICH.

Sur la racine de kawa.

Par MM. Em. Nölting et Adolphe Kopp,
Préparateurs de chimie technique à l'École polytechnique de Zurich.

La racine de kawa [*piper* ou *macro-piper methysticum*, Forster], qui sert aux habitants de la Polynésie à préparer une boisson enivrante, a déjà été plusieurs fois soumise à l'analyse chimique, mais les résultats auxquels les différents expérimentateurs sont arrivés ne concordent pas complétement entre eux. Une quantité, à la vérité, assez petite de cette substance, ayant été donnée à l'un de nous par le docteur Græffe, de Zurich, nous nous sommes mis à répéter les expériences des chimistes en question et nous espérons avoir éclairci en quelques points l'histoire de cette racine.

D'après un long article publié en mars 1862 dans le *Journal de chimie et de pharmacie*, c'est à M. Morson, chimiste anglais, qu'on doit la découverte du principe cristallin; ensuite, en 1860, M. Gobley, en collaboration avec le docteur O'Rorke, et en 1861, M. Cuzent, sans avoir connaissance du travail de Morson et à l'insu l'un de l'autre, ont isolé le même produit cristallin et en ont décrit quelques propriétés. D'après ces auteurs, la racine doit ses propriétés médicinales non à ce principe cristallin appelé methysticin par M. Gobley et kawaïne par M. Cuzent, mais à une résine d'une odeur et saveur aromatiques qui y est contenue en assez grande quantité. Pour les caractères botaniques et pharmacognosiques de la racine, nous renvoyons à l'article de M. Gobley, publié dans le *Journal de chimie et de pharmacie*, t. XXXVII, janvier 1869, ainsi qu'à celui de M. Cuzent, t. XXXIX, mars 1861, et nous nous contentons de résumer les expériences que nous avons faites.

Là où les travaux des auteurs cités ne concordent pas entre eux, nous pouvons dire qu'en général nous nous sommes trouvés d'acord avec M. Cuzent.

Pour préparer la kawaïne, nous avons épuisé la racine, pulvérisée grossièrement, au moyen de l'alcool bouillant dans un appareil à extraction continue; l'alcool dissout la substance cristalline et une résine brune sur les propriétés de laquelle nous reviendrons plus loin; la solution alcoolique fut filtrée et évaporée, il se sépara d'abord des cristaux, ensuite la résine. La kawaïne fut purifiée par des cristallisations répétées, et, à la fin, décolorée complétement à l'aide du charbon animal. Elle se présentait alors sous la forme de longues aiguilles déliées, assemblées en houppes soyeuses, dont parlent MM. Gobley et Cuzent. Mais dans les dernières eaux-mères, ces aiguilles étaient accompagnées d'une autre substance, de couleur brune, transparente, et présentant un aspect différent de celui des cristaux de kawaïne; en les triant avec une pincette, nous sommes parvenus à isoler les aiguilles prismatiques brunes, et, par des cristallisations successives, nous les avons purifiées avec du charbon animal. Le point de fusion fut alors trouvé à 152 degrés; c'est également un corps neutre, ne contenant pas d'azote, ne donnant pas avec l'acide sulfurique concentré la coloration rouge sang caractéristique de la kawaïne. Comme nous n'avions à notre disposition qu'une quantité assez petite, nous l'avons soumise à l'analyse organique, sans pouvoir étudier à fond ses propriétés. Les analyses concordent très-bien avec la formule $C^{17}H^{17}O^5$.

		Calculé.	Trouvé.
C	=	67.77	67.70
H	=	5.64	5.59
O	=	26.59	26.71
		100.00	100.00

Mais, n'ayant pu étudier ses produits de décomposition et les rapports avec d'autres substances connues, cette formule manque de tout contrôle. Il est probable qu'il existe une certaine relation entre le produit brun et la kawaïne, puisque, par l'oxydation, il donne, comme cette dernière, de l'acide benzoïque. Avec les autres acides, il ne donne non plus de coloration qui puisse le caractériser. En général, il se comporte d'une façon très-indifférente à l'égard de la plupart des réactifs.

MM. Gobley et Cuzent ont donc eu entre leurs mains des mélanges, à moins que ce corps, contenu dans les eaux-mères, ne leur ait échappé.

M. Gobley trouve, pour la composition de la kawaïne :

C = 62.03
H = 6.10
Az = 1.12
O = 32.75

Mais des expériences réitérées et exécutées avec le plus grand soin ne nous ont pas permis de découvrir une trace d'azote ; avec la chaux sodée, nous n'avons pas obtenu d'ammoniaque ; ensuite, nous avons traité la substance tant par le potassium que par le sodium. A cet effet, nous la chauffions dans un tube à réactif avec du potassium jusqu'à destruction de la matière organique, puis nous plongions le tube encore chaud dans l'eau ; la solution, filtrée et additionnée d'une goutte de sulfate ferrique et de sulfate ferreux, fut acidulée avec de l'acide chlorhydrique. Nous n'avons obtenu aucun précipité de bleu de Prusse. Ainsi donc, la kawaïne n'est pas à ranger au nombre des alcaloïdes ; d'ailleurs, elle ne possède en aucune façon les propriétés basiques de ces derniers.

D'après M. Cuzent, la kawaïne commence à fondre à 120 degrés et constitue à 130 degrés un liquide incolore. M. Gobley indique 130 degrés pour son méthysticin. Nous avons observé qu'il est très-difficile de trouver un point de fusion constant ; ainsi, nous avons trouvé, pour les produits de cristallisations successives, 117 degrés, puis 125 et 128 degrés ; enfin, point de fusion constant à 134-135 degrés. Ces irrégularités pourraient faire supposer que la kawaïne, même telle que nous l'avions entre les mains, n'était pas un corps unique, mais un mélange de matières différentes, au nombre desquelles pourrait bien être le cubébin, qui, comme nous allons le démontrer, a de très-grandes analogies avec notre substance ; mais des recherches faites dans cette direction nous ont fait abandonner cette opinion.

La kawaïne se présente, comme MM. Gobley et Cuzent l'avaient déjà constaté, sous forme d'aiguilles blanches, sans odeur ni saveur, presque insolubles dans l'eau froide, un peu plus solubles dans l'eau chaude, se dissolvant facilement dans l'alcool, la benzine, le chloroforme, l'éther bouillants, moins facilement dans ces liquides froids. Avec l'acide sulfurique concentré, elle donne une coloration rouge (couleur permanganate) ; avec l'acide chlorhydrique, une coloration rouge qui passe, à l'air, au jaune. D'après M. Cuzent, l'acide étendu la colore en jaune, et dès qu'on porte à l'ébullition, elle prend une teinte ambrée, la kawaïne se dissout, et l'on remarque quelques gouttelettes de nature huileuse à la surface de la liqueur ; l'eau versée dans cette solution la trouble et en sépare la kawaïne (Cuzent). Ces phénomènes sont décrits exactement, mais évidemment la kawaïne est ici attaquée, et les gouttes huileuses sont des produits de décomposition ; quant à la kawaïne inaltérée que l'eau en sépare, c'est celle qui n'avait pas encore été attaquée. L'acide azotique concentré colore la kawaïne en jaune citron. L'acide acétique la dissout à chaud, sans décomposition, et la laisse cristalliser par refroidissement.

La potasse caustique, ainsi que la soude, la dissolvent. M. Cuzent dit qu'avec cette dernière il se dépose des octaèdres. Nous n'en avons pu distinguer ; mais nous avons constaté que la kawaïne n'est aucunement altérée. Cette dissolution dans un alcali peut servir à la purifier. Un échantillon encore coloré en jaune et donnant avec de l'acide sulfurique la coloration rouge sang lui communiquait, après avoir été dissoute dans la soude à chaud et précipitée par le refroidissement, la belle couleur du permanganate. Les traces de résine étaient restées dans la solution, qui, avec l'acide sulfurique, donnait une légère coloration rouge sang.

A ces réactions, en partie déjà décrites par Gobley et Cuzent, nous pouvons ajouter les suivantes : la plupart des réactifs produisant des précipités ou des colorations caractéristiques

avec les alcaloïdes tels que bichlorure de mercure, chlorure d'or, chlorure de platine, bichromate de potasse, nitrate d'argent, acétate de plomb, solution d'iode, solution de tannin, ne donnent rien avec la kawaïne; l'acide phosphorique la colore, à chaud, en rouge sang virant bientôt au rouge brun. En chauffant avec du perchlorure de fer, on obtient une coloration brune; puis, par l'évaporation sur les bords, une belle couleur bleu violet.

Puisque la kawaïne n'est pas un alcaloïde, ni un acide, ni une base, nous avons cherché si elle n'était peut-être pas un glucoside. A cet effet, nous l'avons fait bouillir tant avec de l'acide chlorhydrique dilué qu'avec une solution étendue de soude, qui auraient dû mettre le sucre en liberté; mais les solutions obtenues étaient sans action sur la liqueur de Fehling. De même la réaction de Petenkoffer, avec l'extrait de fiel de bœuf, ne nous a pas fourni la coloration rouge caractéristique du sucre.

Lorsqu'on essaye de sublimer la kawaïne, elle se décompose, quelles que soient les précautions observées. Si on la chauffe doucement entre deux verres de montre, elle fond d'abord, puis des vapeurs jaunes paraissent et se condensent sur le verre supérieur sous forme de petites gouttelettes résineuses; par la distillation sèche, nous n'avons pu démontrer la présence de la pyrocatéchine; la masse résineuse qui distillait ne donnait aucune coloration avec le perchlorure de fer. Avec l'acide sulfurique, la kawaïne donne la coloration rouge, se dissout et est précipitée de sa solution par un excès d'eau; le précipité filtré, lavé, fut dissous dans l'alcool; mais, par l'évaporation, il se sépare un corps qu'on ne put faire cristalliser et qui ne donnait plus la réaction caractéristique avec l'acide sulfurique. La solution fut neutralisée avec du carbonate de baryte, filtrée, évaporée à sec, reprise avec de l'alcool, et, par son évaporation, donna un corps mal cristallisé, mais dont la petite quantité et l'état impur ne permirent pas d'en faire l'analyse; il s'était probablement formé un acide sulfoconjugué.

Le chlorure d'acétyle agit, surtout si l'on chauffe, assez énergiquement sur la kawaïne, qu'il colore en brun en la résinifiant en partie. Nous n'avons pu réussir à extraire du produit de la réaction un corps cristallin assez pur pour être soumis à l'analyse, mais nous sommes certains que cette expérience réussirait à jeter de la lumière sur la constitution de la kawaïne, si on pouvait la répéter avec plus de matière.

Avec la poussière de zinc, nous espérions obtenir un carbure d'hydrogène qui aurait pu nous donner des indications sur la nature de notre corps, mais l'expérience ne nous donna que des vapeurs jaunes, empyreumatiques, paraissant identiques à celles qui se forment par la distillation sèche.

Le seul réactif qui nous ait donné quelques indications sur la nature de notre matière fut l'acide azotique, et évidemment, d'après cette expérience, la kawaïne se rattache à la série aromatique. L'acide nitrique à 1.35, mis en contact avec la substance, ne se colore d'abord qu'en jaune, mais, en chauffant, la réaction est assez vive.

Quand tout se fut dissous, on versa dans l'eau; il se forma un abondant précipité blanc. Celui-ci fut filtré, lavé, ensuite fait bouillir avec de la chaux, filtré de nouveau, et la solution claire précipitée par de l'acide chlorhydrique; le précipité ainsi obtenu, rassemblé et séché, sublime en très-belles aiguilles, d'une odeur aromatique, fondant d'abord à 190 degrés, mais, après des sublimations répétées, ce point de fusion descend à 130 degrés. Les différents sels qui furent préparés ne laissèrent pas de doute que le produit ainsi obtenu était un mélange d'acide benzoïque et nitrobenzoïque.

Les analyses organiques de la kawaïne donnent des résultats concordant assez avec celle de M. Cuzent; la moyenne est :

		1	2
C	=	65.87	66.35
H	=	5.20	5.21
O	=	29.93	28.44
		100.00	100.00

Nous pensions d'abord pouvoir démontrer l'identité de la kawaïne avec le cubébin. En effet, le cubébin, avec l'acide sulfurique, donne la même coloration; le point de fusion est à 125-126 degrés; les réactions sont toutes les mêmes. A la vérité, la composition est un peu

différente, comme nous avons pu le constater en répétant l'analyse du cubébin. Nous avons trouvé, en moyenne :

C	=	67.64
H	=	5.92
O	=	26.44
		100.00

chiffres concordant très-bien avec ceux de M. E. Schmidt, mais le produit de nitration du cubébin ne nous a pas donné les mêmes produits que la kawaïne.

Les résines furent traitées à chaud par le carbonate de potasse en solution ; une partie se dissout, la liqueur fut filtrée et ce qui restait fut traité encore, à deux ou trois reprises, par du carbonate de potasse.

La solution fut précipitée par de l'acide sulfurique ; le précipité floconneux, jaune, dissous dans de l'alcool, se prit, quand celui-ci fut évaporé, en masse résineuse. On sépara ainsi les résines soluble et insoluble dans le carbonate de soude. Les deux donnèrent avec de l'acide sulfurique une coloration rouge-brun. A la distillation sèche, elles fournissent des vapeurs empyreumatiques et une huile brune passant entre 80 et 250 degrés et à aucune température, le thermomètre resta constant; l'absence de pyrocatéchine fut également constatée. Ensuite ces résines furent nitrées chacune séparément et toutes les deux donnèrent, comme la kawaïne, de l'acide benzoïque et nitrobenzoïque; les eaux-mères de la nitration, évaporées, laissèrent déposer de grands cristaux d'acide oxalique.

Sur les réactions observées en fondant ensemble quelques composés d'aniline et de toluidine.

Par M. N. Bibanow, de Susdal (Russie).

Le but de ces essais était d'apprendre à connaître les réactions de quelques combinaisons d'aniline et de toluidine en les fondant ensemble, afin d'en tirer parti dans la recherche de méthodes de préparation de la fuchsine, sans avoir à employer des matières vénéneuses.

Dans ces essais, le point de départ fut le procédé de Nicholson, patenté depuis peu de temps. D'après cette méthode, on obtient la fuchsine en chauffant, à 186-200 degrés, trois parties d'aniline pour rouge avec une partie d'acide chlorhydrique à 1.16 de poids spécifique, et une partie d'acide azotique de 1.42 de poids spécifique. Afin de m'initier à cette méthode, j'ai fait en petit l'essai suivant :

Un mélange de 15 grammes d'aniline pour rouge, de 5 grammes d'acide chlorhydrique de 1.16, et 5 grammes d'acide azotique de 1.42 de poids spécifique, fut chauffé dans un bain d'huile à 190 degrés. D'abord l'eau s'évapore peu à peu avec une forte production de vapeur ; la liqueur, au commencement, seulement colorée en rouge pâle, devient de plus en plus foncée ; mais lorsque l'eau est complétement chassée de la masse fondue, la coloration rouge se change très-rapidement en violet, qui, en chauffant plus longtemps, passe au violet sale.

La soie est teinte en rouge tirant sur le violet avec la solution aqueuse de la masse fondue ; mais, du produit dans lequel toute l'eau a été éliminée, elle est colorée en violet sale. La coloration rouge de la masse fondue avant l'apparition de la teinte violette n'est pas intense, de sorte qu'on peut facilement en conclure que la quantité de fuchsine produite au moment où la couleur rouge se change en violet n'est pas considérable. Cet essai, je l'ai répété encore une fois à une température plus basse (150-160 degrés), en opérant avec beaucoup de précaution, sans obtenir cependant un meilleur résultat. Il existe probablement dans cette méthode des tours de main et artifices qui ne sont pas indiqués dans le brevet.

Le changement rapide de la couleur qui a été observée doit provenir d'une action trop vive de l'acide azotique sur l'aniline. L'idée de ralentir cette action par un moyen quelconque vient naturellement à l'esprit, par exemple en transformant l'aniline en une combinaison neutre, de laquelle elle ne sera mise en liberté que petit à petit. Nous trouvons ces corps, par exemple, dans les sels doubles de sels d'aniline avec des sels métalliques. Comme sel métallique, j'ai employé le chlorure de zinc. Il est évident que quand on réunit, d'après Nicholson, de l'aniline pour rouge avec de l'acide chlorhydrique et de l'acide azotique, il se forme des sels cor-

respondants d'aniline et de toluidine; mais si l'on ajoute une certaine quantité d'une solution concentrée de chlorure de zinc, une partie de ces sels se transforme en sels doubles.

D'après ces idées théoriques, j'ai fait les essais suivants :

Un mélange de 120 grammes d'aniline pour rouge avec 100 grammes d'acide chlorhydrique de 1.16; 30 grammes d'acide azotique de 1.43 de poids spécifique, et 90 centimètres cubes de chlorure de zinc en solution (1 gramme Zn Cl dans $1^{cc}.5$), fut chauffé dans un bain d'huile sans dépasser 180 degrés. Ces proportions correspondent à la formule théorique suivante, d'après laquelle la production de la fuchsine serait possible :

$$8(C^7H^9N.HCl.ZnCl^2) + C^6H^7N.HCl,ZnCl^2 + 3C^6H^7N.HNO^3 = 3NH^3 + 6H^2O + 4C^{20}H^{19}N^3 + 9ZnCl^2 + 9HCl.$$

Dans cette équation, on admet les formules du chlorhydrate double de toluidine et de chlorure de zinc, ainsi que le chlorhydrate d'aniline et de chlorure de zinc comme composés de molécules égales des sels correspondants, ce qui, d'après une analyse faite plus tard du sel double du chlorhydrate de pseudotoluidine et de chlorure de zinc, ne s'est pas vérifié, car ce sel double a pour formule $[ZnCl^2 + 2(C^7H^9N.HCl)]$. J'ai donc employé le double de solution de chlorure de zinc que cela n'était nécessaire, mais cet excès ne pouvait guère avoir une influence défavorable sur le résultat final de la réaction.

En mélangeant les différents corps, le liquide s'échauffe et se colore en rouge; cette coloration disparaît déjà en diluant avec de l'eau et ne provient donc pas de fuchsine,

En chauffant ce mélange dans le bain d'huile, il se dégage de l'eau à 140-150 degrés, et la couleur du liquide passe peu à peu au violet sale. Quand l'eau est partie, la masse se boursoufle, prend une couleur très-foncée et un aspect résineux; il est impossible de chauffer plus loin, car, sans cela, le tout passerait par dessus les bords du vase. Une partie de ce produit fondu étant bouillie avec de l'eau, la solution aqueuse colore la soie en violet très-sale.

Dans l'espoir d'arriver à des résultats plus satisfaisants, j'ai varié l'essai.

A cet effet, j'ai préparé à part chacune des substances nécessaires pour la réaction; elles furent ensuite mêlées en proportions convenables et fondues ensemble. Les combinaisons que j'ai préparées sont le chlorhydrate de pseudotoluidine et de chlorure de zinc, et l'azotate d'aniline. Les proportions pour la fusion furent prises de telle sorte que l'aniline et la pseudotoluidine soient en rapport convenable pour la production de la fuchsine. Ainsi, par exemple :

$2(C^7H^9N.HCl,ZnCl^2) + C^6H^7N,HNO^3$, ou 130 grammes du sel double et 35 grammes de $HNO^3.C^6H^7N$.

Ce mélange est chauffé avec addition d'une petite quantité d'aniline (pour rouge), afin de faciliter la fusion au bain-marie, à 140-160 degrés, pendant trois heures. La couleur de la masse en fusion est violette. Une portion est bouillie avec de l'eau ; — la solution aqueuse colore la soie en rouge violet sale, le résidu est traité avec de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique bouillant. Cette solution colore la soie en violet lilas; ensuite, le résidu resté insoluble fut extrait avec de l'alcool. — Dans cette solution, la soie est colorée en bleu violet. En répétant l'essai, je ne pus obtenir de meilleur résultat.

Ces deux essais, dans lesquels le chlorure de zinc fut employé à côté de l'acide chlorhydrique, ne réussirent pas quant aux nuances de la matière colorante obtenue. J'ai obtenu un résultat plus satisfaisant sous ce rapport dans un autre essai, dans lequel, au lieu de fondre $C^6H^7N.HNO^3$ avec $C^7H^9N.HCl^2ZnCl^2$, je chauffai ensemble $2(C^7H^9N).ZnCl^2$ et $2(C^6H^7N).ZnCl^2$. Les proportions furent prises d'après l'équation suivante, déduite de la théorie :

$$8(ZnCl^2.2C^7H^9N) + ZnCl^2.2C^6H^7N + 6C^6H^7N.HNO^3 = 6NH^3 + 12H^2O + 8C^{20}H^{19}N^3 + 9ZnCl^2,$$

soit 10 grammes $C^6H^7N.HNO^3$, 30 grammes $ZnCl^2.2C^7H^9N$, et 33 grammes $ZnCl^2.2C^6H^7N$.

Les sels furent bien pulvérisés et mélangés. Le mélange est, après l'addition d'un peu d'aniline (pour faciliter la fusion), fondu au bain d'huile à 170-190 degrés. Une solution aqueuse, prise après trois heures de fusion, colore la soie encore assez bien en rouge. Après six heures de fusion, la nuance de la soie teinte passe au violet rouge, ce que l'on peut expliquer par un chauffage trop prolongé. La masse obtenue fut ensuite bouillie avec de l'eau contenant de

l'acide chlorhydrique, filtrée, neutralisée avec du carbonate de soude et additionnée de chlorure de sodium, par lequel la plus grande partie de la matière colorante est précipitée par le refroidissement; dans les eaux-mères, il reste encore un peu de fuchsine, avec laquelle la soie fut teinte en nuance rouge assez pure.

En répétant cette expérience, j'ai apporté une modification dans son exécution, en mêlant simplement 120 grammes d'aniline commerciale pour rouge avec 50 centimètres cubes de solution de chlorure de zinc, et 30 grammes d'acide azotique de 1.43; la masse, devenue solide, fut pulvérisée et puis chauffée au bain d'huile à 180-190 degrés, à peu près une heure.

Cet essai, je l'ai répété à plusieurs reprises en y ajoutant diverses substances, afin de faciliter la fusion de la masse. Par exemple, si l'on ajoute à cet effet un peu d'acide chlorhydrique ou d'acide acétique, la nuance de la matière colorante obtenue a toujours une teinte bleue; la même chose arrive si, dans le mélange, il y a beaucoup d'eau; et seulement en fondant le mélange sans addition, ce qui, cependant, n'est pas très-facile, car la masse se solidifie très-rapidement à la surface, on arrive à obtenir la nuance de la fuchsine assez pure. Il suffit de chauffer pendant quelques instants à feu nu. Cependant, il faut faire attention de ne chauffer ni trop peu, ni trop longtemps, car le rendement en matière colorante est très-petit, parce que, dans le premier cas, tout n'est pas transformé en matière colorante, et, dans le second, une partie de la couleur est brûlée.

Cette masse, fondue, peut être épuisée soit avec de l'eau pure, soit avec de l'eau aiguisée avec un acide; ensuite, on filtre, on neutralise et on précipite la matière colorante avec du chlorure de sodium; le précipité obtenu est lavé d'abord avec une solution de chlorure de sodium et puis avec un peu d'eau; le chlorure de zinc reste dans la liqueur incolore filtrée.

Pour ce qui concerne la nuance de la fuchsine obtenue d'après cette méthode, elle est assez satisfaisante; mais, malheureusement, je n'ai pu encore constater la proportion du rendement.

Formation de fuchsine en fondant ensemble de la nitraniline et de l'aniline à point d'ébullition élevé.

J'ai préparé moi-même la nitraniline qu'il me fallait en nitrant l'acétanilide et en décomposant par la soude le produit nitré. Pour l'essai, j'ai pris 20 grammes de nitraniline, 40 grammes de pseudotoluidine et 5 grammes d'aniline, c'est-à-dire des proportions calculées d'après la formule suivante, selon laquelle la production de rosaniline serait possible :

$$3\,C^6H^4(NO^2).NH^2 + 8\,C^7H^9N + C^6H^7N = 3\,NH^3 + 6\,H^2O + 4\,C^{20}H^{19}N^3.$$

La matière colorante produite fut extraite d'après la méthode connue et s'est montrée être de la fuchsine; la soie en est teinte en rouge assez beau.

Quoique la quantité de la matière colorante produite ne soit pas très-considérable, et que cette méthode ne peut espérer aucune application industrielle, le fait est cependant scientifiquement intéressant, puisque la formule de la nitraniline ne se distingue que par H^2O de la formule de $C^6H^7N.HNO^3$ (nitrate d'aniline).

Chlorhydrate de pseudotoluidine et de chlorure de zinc. Formule et propriétés de ce sel double.

Je veux encore ajouter le résultat de l'analyse du sel double de chlorhydrate de pseudotoluidine et de chlorure de zinc, que j'ai préparé et employé dans les expériences précédentes.

Le but de l'analyse était de connaître le rapport entre les deux corps constituants du sel double, c'est-à-dire entre $ZnCl^2$ et $C^7H^9N.HCl$. Il suffisait de déterminer la quantité de zinc qui y est contenue. Le zinc fut précipité à l'état de carbonate de zinc et pesé comme oxyde de zinc.

D'après cette analyse, la quantité de chlorure de zinc contenue dans le sel double serait 32.4 pour 100. Ce résultat concorde assez avec la formule $ZnCl^2 + 2(C^7H^9N.HCl)$, d'après laquelle la quantité de chlorure de zinc calculée serait de 32.15 pour 100. Le sel fut d'abord séché à 100 degrés et a si peu perdu en poids (moins que 2 pour 100) qu'on peut considérer cette perte comme provenant d'eau hygroscopique, puisque une molécule d'eau de cristalli-

sation exigerait plus que 4 pour 100. Ainsi, on peut considérer ce sel double comme ne contenant pas d'eau de cristallisation.

Pour ce qui concerne les propriétés de ce sel double, il cristallise en belles tables incolores, groupées autour d'un centre commun, très-solubles dans l'eau, de façon que des solutions aqueuses peuvent facilement être sursaturées et donnent des cristaux si l'on refroidit et projette dans le liquide un cristal. Ces cristaux peuvent être chauffés jusqu'à 205 degrés sans fondre et se décomposer; à l'air, ils se colorent en peu de temps. La solution exposée à l'air, en couches minces, se colore en beau rouge; en couches épaisses, elle prend une teinte noire.

Pour préparer ce sel double, je traitai la pseudotoluidine pure avec une quantité suffisante d'acide chlorhydrique de 20° Baumé, et ajoutant ensuite une solution concentrée de chlorure de zinc, et laissant cristalliser à — 5 degrés. En projetant des cristaux dans le liquide, on facilite la cristallisation.

LE VERT DE BARYTE OU LE MANGANATE DE BARYTE

EMPLOYÉ COMME COULEUR VERTE.

Par E. Fleischer.

Ce sel vert, qu'on a souvent conseillé d'employer comme couleur, a, en effet, été introduit dans le commerce sous le nom de *vert de Cassel* ou *vert de Rosenstiehl*. Jusqu'à présent, on connaissait deux méthodes pour le préparer; elles consistaient à calciner l'azotate de baryte avec de l'oxyde ou du peroxyde de manganèse, ou à fondre de la baryte caustique avec du manganèse et du chlorate de potasse. L'auteur de cet article a essayé de préparer ce sel par d'autres méthodes, au sujet desquelles il communique ce qui suit :

Lorsqu'on précipite une solution verte et bouillante de *manganate* de potasse par du chlorure de baryum, il se forme un précipité fort grenu, mais non cristallin, de manganate de baryte. Ce précipité est d'une couleur violette presque bleue; il se lave assez bien par décantation et peut être facilement séparé par le filtre. Lorsqu'on le dessèche, sa couleur devient de plus en plus pâle, à mesure que la température s'élève; au rouge sombre, il est presque complétement blanc et ne conserve plus qu'une faible teinte bleu grisâtre.

Si on le chauffe davantage, au contact de l'air, il devient peu à peu complétement vert; puis d'un beau vert bleu, et enfin, lorsque la température est très-élevée, se transforme, par suite de la réduction de l'acide manganique, en une masse d'un brun gris sale.

En précipitant une solution de *permanganate* de potasse par du chlorure de baryum et faisant bouillir, il se forme lentement un précipité rouge violet (couleur de fleur de pêcher), et le liquide reste coloré en violet intense.

On peut décanter, étendre d'eau le dépôt bourbeux et filtrer, sans que ce précipité se décompose. Il peut même être séché à 100 degrés, sans perdre sa couleur. Ainsi desséché, le permanganate de baryte perd, comme le manganate, sa couleur lorsqu'on le chauffe graduellement; mais sous l'influence d'une température très-élevée, il se comporte d'une manière différente de ce sel. Cette différence consiste en ce que sa couleur une fois disparue, par un chauffage modéré, on n'obtient plus de couleur verte ni vert bleu, par la seule élévation de température au contact de l'air. La masse, au contraire, se transforme en un mélange brun grisâtre de peroxyde de manganèse et de baryte ou de carbonate de baryte.

Pour ce qui est de la qualité de ces couleurs, voici ce qui résulte des expériences :

Le plus beau vert de baryte s'obtient par le manganate de baryte calciné.

Le procédé Rosenstiehl (fusion de l'hydrate de baryte avec du chlorate de potasse et du peroxyde de manganèse) fournit une couleur moins belle.

L'azotate de baryte, fondu avec du peroxyde de manganèse, donne un vert sale et peu homogène; mais il est possible que si cette dernière opération était exécutée dans un fourneau à réverbère, avec une forte flamme d'oxydation, la couleur produite serait plus belle.

Mais, dans tous les cas, le vert de baryte est loin d'avoir la beauté du composé vert bleu qui est presque d'un bleu de smalt, et sur lequel rien n'a encore été publié jusqu'à présent.

Ce composé vert bleu présente différentes nuances, suivant son mode de préparation. L'auteur l'a obtenu d'un bleu presque pur n'ayant qu'une faible teinte verte. Ainsi préparé, il se rapproche beaucoup du bleu clair des pennes de certains perroquets ; plus de vert lui fait gagner en intensité, mais il perd de sa finesse dans la même mesure, bien que surpassant toujours en beauté le vert pur du manganate.

La formation de la couleur bleue ou bleu vert dépend de l'alcalinité de la masse ; cependant, le degré de la température (qui ne doit jamais dépasser le rouge clair) exerce aussi une grande influence. C'est un fait constant que le manganate aussi bien que le permanganate de baryte, mélangés avec environ 20 pour 100 d'hydrate, donnent toujours par la calcination la couleur vert bleu. Ce qui prouve que la formation de cette couleur est due à la basicité de la masse, c'est que, dans les acides, sa poudre passe d'abord au vert, et ensuite se décompose peu à peu.

Les couleurs de baryte sont assez résistantes. L'acide sulfurique, même assez concentré, ne les détruit qu'après une action de plusieurs heures. La potasse bouillante n'agit presque pas sur le vert. Cependant, leur solidité, surtout celle des nuances bleues, peut être rendue encore plus grande par l'addition d'un peu de baryte, qui augmente le degré de leur alcalinité. Les couleurs obtenues avec de l'azotate de baryte sont beaucoup moins stables, parce que l'acide azoteux, qu'elles contiennent toujours, agit à la longue comme réducteur. Ses couleurs se recommandent surtout pour la fresque, parce que sur la pierre elles ont beaucoup de feu ; une autre raison de cet usage, c'est que leur préparation est coûteuse.

Remarques sur la production du noir d'aniline au moyen des sels métalliques.

Par K. Kruis, à Prague.

Tous les procédés pour préparer le noir d'aniline qui ont été employés jusqu'à ce jour peuvent être divisés en deux groupes. Le premier comprend tous ceux dans lesquels la présence d'un sel d'un métal lourd est indispensable; le second groupe comprend les modes de préparation dans lesquels n'entre pas l'emploi de cette sorte de sels.

On sait que les inconvénients de l'emploi de sels de cuivre solubles ont fait introduire une modification dans la méthode primitive de Lightfoot, et ont motivé la plupart des projets de fabriquer le noir d'aniline sans le secours des sels métalliques, c'est-à-dire de sels de cuivre. Mais on peut affirmer avec raison qu'aujourd'hui tous ces procédés sont déjà abandonnés. On sait que même des traces de cuivre réagissent sur le chlorate d'aniline avec une énergie extrême et que c'est par cette réaction que se produit le noir d'aniline. Mais, comme la couleur pour impression formée par le noir d'aniline contient toujours du chlorate d'aniline, en vertu des modes de préparation généralement employés, il était donc permis de prévoir que, si elle n'est pas mise en présence du cuivre ou d'un autre métal dont l'action soit égale et plus forte que celle du cuivre, lorsque la couleur arrivera au contact des cylindres de cuivre, et surtout si elle possède une réaction acide, le métal sera attaqué et il se formera du noir d'aniline aux dépens des cylindres. Or, cette supposition s'est réalisée. Et c'est ce qui fait que nous rencontrons aujourd'hui dans la pratique l'usage d'un sel de métal lourd, mais principalement du sulfure de cuivre. Cependant on a souvent tenté de remplacer les sels de cuivre par ceux d'autres métaux, parmi lesquels les sels de fer et les composés du manganèse sont ceux qui, dans ces derniers temps, ont reçu le plus d'application.

Comme on ne connaît jusqu'à présent aucune recherche approfondie sur l'emploi des métaux lourds, je me suis décidé à publier les résultats obtenus par moi-même dans cette direction.

J. Lightfoot a fait des essais pour produire du noir d'aniline en appliquant divers métaux

sur les tissus imprégnés de chlorate d'aniline et en oxydant ensuite (1); ces essais ne peuvent évidemment conduire qu'à des conclusions approximatives.

a) J'ai d'abord observé les réactions à la température ordinaire et à une température élevée des sels des divers métaux lourds en dissolution sur un mélange de chlorhydrate d'aniline du commerce et de chlorate de potasse également en solution, et correspondant au chlorate d'aniline.

b) J'ai ensuite préparé sur le tissu une couleur, d'après la recette de Lauth, par le sulfure de cuivre, mais en essayant à la place de ce sulfure les solutions métalliques les unes après les autres. Les résultats ont été les suivants :

Tous les métaux lourds en dissolution réagissent plus ou moins sur le chlorate d'aniline et produisent, instantanément à la température ordinaire, ou au bout d'un certain temps à une température élevée, un pigment insoluble d'une couleur vert foncé, qui, à l'air, devient noir ou gris foncé. La liqueur filtrée contient toujours une certaine quantité de fuchsine, et il s'est formé en outre une matière colorante brune et soluble dans l'alcool.

Cependant les essais de produire le pigment sur la fibre ont montré que peu de métaux seulement peuvent donner un noir intense; outre le cuivre, il n'y a guère pour cela que le cérium, le fer et le manganès.

Le *plus beau noir d'aniline* est fourni par le cérium. Un noir formé avec du bisulfate de cérium dépasse *de beaucoup* en intensité, feu et pureté celui qu'on obtient avec les sels de cuivre. Malheureusement, le prix des préparations de cérium est encore trop élevé pour qu'on puisse l'employer en grand au lieu du cuivre (1 kilogramme coûte environ 15 francs). Mais je me suis convaincu qu'il suffit d'une quantité de bisulfate de cérium quatre ou cinq fois moindre que celle du sulfate de cuivre, pour obtenir un noir supérieur à celui fourni par ce dernier sel.

Le noir aniline de cérium est d'une qualité parfaite, pur, et se développe rapidement; la fibre n'est pas attaquée. Dans les chambres d'oxydation, il ne devient que vert foncé, comme le noir de cuivre, et n'acquiert toute son intensité et toute sa beauté que dans un bain chaud et légèrement alcalin.

Le noir obtenu avec le manganèse égale ceux du cuivre; celui du fer lui est inférieur.

Sur une nouvelle matière colorante nommée Grenade.

Depuis longtemps on substitue à l'orseille dans la teinture de la laine des produits secondaires de la fabrication de la fuchsine, produits que l'on désigne dans le commerce sous le nom de cerise, orseille d'aniline, etc. Sous ce nom on vendait d'abord sans les purifier aucunement les résidus bruts de la fabrication de la fuchsine, mais récemment on a cherché à en retirer une matière colorante pure pouvant être employée avec avantage pour produire de belles couleurs, et la maison Rudolph Knosp et Stuttgard (celle qui, à notre connaissance du moins, fut la première à fabriquer du *cerise*) livre au commerce sous le nom de *grenade* une matière colorante produisant un grenat pur. Cette substance ne présente pas la teinte violet sale du *cerise* et des autres matières vendues dans le commerce pour remplacer l'orseille; employée seule elle produit un brun grenat d'une grande pureté, et, en la combinant au carmin d'indigo, à l'acide picrique, au curcuna et autres couleurs analogues, on peut en obtenir toutes les nuances du brun avec une vivacité de teinte qu'on chercherait en vain à produire avec l'orseille elle-même.

Cette matière colorante est complétement soluble dans l'eau et possède un pouvoir colorant presque égal à celui de la fuchsine; elle se distingue déjà par là du cerise qui laisse toujours un résidu insoluble. Elle est en outre d'un prix peu élevée (18 francs le kilogramme), et, abstraction faite de tous ses autres avantages, son entière solubilité devrait la faire préférer aux anciens produits dont le bas prix est rendu illusoire par suite des matières inertes qu'ils renferment. Elle se fixe d'ailleurs aisément sur la laine, le coton, la soie, le cuir, le bois, etc.

(1) *Polytechnisches Journal*, t. CCIII, p. 483.

SUR LE NOUVEAU PROCÉDÉ

DE

FABRICATION DE LA SOUDE PAR L'AMMONIAQUE.

Par M. le docteur List.

Traduit de l'allemand pour le *Moniteur scientifique*, par M. Auguste Guerout.

C'est une des particularités de l'industrie chimique, qu'il faut souvent beaucoup de temps pour tirer d'une expérience de laboratoire un procédé industriel susceptible de donner des résultats pratiques. L'histoire de l'acide sulfurique nous en offre un exemple frappant. Dès 1736, on appliqua, en Angleterre, le principe sur lequel repose la fabrication actuelle de cet acide, principe qui avait été indiqué en France par Lefèvre et Lemerie; mais ce n'est qu'en 1810 que ce procédé fut généralement adopté, car c'est alors seulement que le système de combustion continue fut imaginé par Holker, à Rouen, d'où cette industrie se répandit peu à peu de tous côtés.

Aujourd'hui que l'industrie est si prompte à profiter de toutes les découvertes de la science, il serait impossible que l'élaboration d'un procédé industriel pût durer ainsi plus de soixante-dix ans. Et pourtant nous voyons à présent une invention, brevetée pour la première fois il y a trente-cinq ans, et qui ne fait que commencer à s'introduire dans la grande industrie chimique pour y opérer une révolution complète, sinon dans son ensemble, du moins dans une de ses branches les plus importantes. Nous voulons parler du procédé de fabrication du carbonate de soude au moyen de l'ammoniaque, celui qui consiste dans la décomposition du chlorure de sodium par le bicarbonate d'ammoniaque. En 1838, il fut breveté pour la première fois, en Angleterre, par MM. Hemming et Dyar. En 1854, M. Turck le fit breveter en France, et M. T. Schlœsing, de Paris, prit également un brevet pour la France et l'Angleterre.

En 1855, M. Schlœsing, de concert avec M. Rolland, monta, pour exploiter ce procédé, une usine à Puteaux, près Paris; mais la fabrication fut entravée par l'impôt sur le sel et l'usine fut abandonnée en 1858. Nous devons citer ici les résultats obtenus, en 1858, par Heeren, dans l'étude de la réaction fondamentale du procédé.

D'après la théorie, cette réaction ne devait donner lieu qu'à une double décomposition pure et simple entre le chlorure de sodium et le bicarbonate d'ammoniaque, et il devait se former du sel ammoniac et du bicarbonate de soude insoluble dans le liquide. Heeren trouva, au contraire, que plus de la moitié du chlorure de sodium échappe à la décomposition toutes les fois qu'on n'emploie pas un excès d'ammoniaque, dont la récupération est trop difficile pour ne pas entraîner des pertes notables. Ses calculs de rendement le conduisirent à cette conclusion, que la fabrication du carbonate neutre de soude au moyen de l'ammoniaque ne pouvait donner aucun bénéfice, mais que les conditions étaient plus favorables dans le cas où on fabriquerait du bicarbonate. Néanmoins, M. Ernest Solvay, de Couillet, exposa à Paris, en 1867, du carbonate de soude obtenu par le procédé à l'ammoniaque.

Depuis lors, on n'avait plus parlé de cette méthode, lorsque l'Exposition de Vienne est venue faire connaître qu'elle est depuis quelques années en usage dans un certain nombre de fabriques. A Couillet, par exemple, on produit, par jour, de 250 à 500 quintaux; par an, environ 80,000 quintaux de carbonate de soude; la méthode est encore exploitée à Aix, par M. Honigmann, et à Kasan. Nous apprenons, en outre, qu'en Angleterre, cette industrie vient de prendre pied à Liverpool et à Preston. Aussi n'a-t-on pas lieu de s'étonner que le jury international ait décerné un diplôme d'honneur non-seulement à M. Ernest Solvay, mais encore à MM. Schlœsing et Rolland.

Mais, pour bien se rendre compte des services rendus par ces chimistes, pour bien comprendre comment des hommes compétents ont pu prédire que le procédé par l'ammoniaque

déterminerait une révolution complète dans l'industrie de la soude, il faut voir d'abord en quoi ce procédé est plus avantageux que le procédé Leblanc employé jusqu'à présent.

On a souvent fait au procédé Leblanc un mérite de ce qu'on l'exécute encore de la même manière qu'à l'origine, sans avoir pu y trouver de perfectionnements notables. C'est pourtant un honneur bien douteux que de ne pouvoir être perfectionné, et les nombreux essais faits dans le but de trouver un autre procédé prouvent bien que la méthode actuellement en usage n'est pas exempte d'imperfections. Tous les efforts ont tendu principalement à opérer la transformation du chlorure de sodium en carbonate de soude par une méthode plus directe que le procédé Leblanc. Ce dernier exige d'abord, en effet, la fabrication d'acide sulfurique au moyen de soufre ou de pyrites; puis vient une opération toute spéciale, la décomposition du sel marin par l'acide sulfurique en sulfate et en acide chlorhydrique, puis encore la transformation du sulfate en soude brute, et enfin la lixiviation de ce dernier produit, l'évaporation des liqueurs et la cristallisation du produit. Aucun des produits secondaires obtenus par ce procédé ne retourne dans la fabrication et les résidus s'accumulaient à l'infini. Ce n'est que depuis l'invention du procédé de régénération du soufre qu'il a pu s'établir un cercle de fabrication tel que doit en présenter toute méthode vraiment rationnelle, condition qui, en même temps que la transformation directe du chlorure en carbonate, fait toute la supériorité du procédé par l'ammoniaque.

On sature de gaz ammoniac et d'acide carbonique une solution concentrée de chlorure de sodium obtenue le plus souvent avec du sel gemme; il se forme dans cette opération du sel ammoniac et du bicarbonate de soude qui se dépose :

$$NaCl + AzH^4O,2CO^2 = AzH^4Cl + NaO,2CO^2,$$

ou bien :

$$NaCl + AzH^4HCO^3 = AzH^4Cl + NaHCO^3.$$

On sépare le bicarbonate par filtration, on évapore le liquide et on l'additionne de chaux et de magnésie pour régénérer le gaz ammoniac nécessaire à la formation de nouvelles quantités de carbonate d'ammoniaque; en chauffant le bicarbonate obtenu, on en chasse la moitié de son acide carbonique qui rentre aussi dans la fabrication.

Quand, pour mettre en liberté l'ammoniaque, on se sert de magnésie, on peut, par l'action de la chaleur et de la vapeur d'eau, décomposer le chlorure de magnésium produit en acide chlorhydrique et en magnésie, qui peut servir de nouveau à la mise en liberté de l'ammoniaque. On n'a donc d'autre produit secondaire que de l'acide chlorhydrique, dans lequel on retrouve le chlore du sel employé, et de la chaux dans le cas où on produit l'acide carbonique par la calcination de la craie. Ces deux produits sont d'un écoulement facile. De cette manière, le gaz ammoniac une fois produit peut servir à la transformation d'une quantité illimitée de sel marin, et ce n'est qu'en raison des pertes inévitables dans la pratique que l'on doit ajouter chaque fois une petite quantité de sel ammoniac.

Cela ressort des indications données par M. Honigmann sur les quantités de matière première nécessaires à la fabrication. D'après lui, en effet, une production journalière de 5,000 kilogrammes de carbonate de soude n'exige, par jour, que 250 kilogrammes de sel ammoniac, tandis que, pour la première opération, il faut 5,000 kilogrammes de sel ammoniac pour produire la même quantité de carbonate de soude.

Comme on n'a pas sur l'exécution pratique de ce procédé d'autre détail que ce que nous venons de dire, nous avons rassemblé dans ce qui suit les points les plus importants des brevets anglais de M. Solvay.

M. Solvay a fait breveter deux fois son procédé. Dans le brevet de 1863, il décrit ses appareils; dans celui de 1872, il fait connaître un perfectionnement de l'appareil servant à l'absorption de l'acide carbonique et de celui dans lequel on transforme le bicarbonate en carbonate neutre.

La transformation du sel marin en bicarbonate de soude se fait dans trois appareils dépendants l'un de l'autre. Le premier sert à préparer la solution concentrée de sel; dans le second, cette solution se trouve saturée d'ammoniaque, et, dans le troisième, le liquide ammoniacal est décomposé par l'acide carbonique.

La solution de sel se fait dans un réservoir bas de fer, de pierre ou de bois, divisé en six

compartiments ou plus par des cloisons verticales. Ces compartiments communiquent ensemble, de telle sorte que l'eau que l'on verse dans le premier finit par arriver dans le dernier, après avoir traversé tous les autres en zigzag. On remplit de sel ce réservoir et on laisse entrer l'eau par un tuyau entrant tout près du fond et dans un coin du réservoir; ce tuyau arrive du fond d'un bac également rempli d'eau. Ce bac est divisé en deux compartiments par une cloison verticale; l'eau arrive par un robinet dans le compartiment voisin du réservoir, et comme la cloison est exactement de la même hauteur que celles du réservoir, l'eau est toujours au même niveau dans les deux récipients; quant au liquide qui coule par-dessus la cloison du bac dans le deuxième compartiment, il est conduit au dehors par un tuyau. En traversant les divers compartiments du réservoir à dissolution, l'eau se transforme en une solution saturée de sel; comme on aurait ainsi une liqueur un peu trop concentrée, on laisse couler constamment dans le dernier compartiment un filet d'eau qui abaisse le degré aréométrique de la solution de 25 degrés à 23 ou 24 degrés. Ce dernier compartiment est en outre plus vaste que les autres et contient une sorte de filtre qui, lorsque le liquide passe dans l'appareil suivant, en retient les impuretés.

Cet appareil se compose d'un récipient plus haut que large, en tôle galvanisée ou en plomb soutenu par un revêtement de bois; il est placé plus bas que le réservoir où se fait la solution et communique avec son dernier compartiment au moyen d'un tube qui va du fond de l'un au fond de l'autre; il s'ensuit que le niveau des liquides s'établit d'après le principe des vases communiquants. Ce récipient est muni d'un double fond percé de trous; c'est au-dessous de ce double fond qu'arrive l'ammoniaque qui, divisée par le double fond en un grand nombre de bulles, se trouve aisément absorbée par la solution; cette opération augmente sensiblement le volume du liquide, en même temps sa densité diminue et s'abaisse de 23 ou 24 degrés à 13 ou 16 degrés. Comme, d'après le principe des vases communiquants, le niveau s'élève dans le même rapport, on a ainsi un moyen fort simple de régler l'opération de manière qu'il ne sorte du deuxième appareil qu'une liqueur assez saturée d'ammoniaque. Il n'y a pour cela qu'à adapter au haut du récipient un tuyau d'écoulement latéral à l'endroit même où s'élève le liquide lorsqu'il a une densité de 16 degrés aréométriques. M. Solvay réclame pour lui l'invention de cette application des densités comme régulateur automatique de la marche d'un appareil.

Comme l'absorption du gaz ammoniac produit une notable élévation de température, la solution saturée passe d'abord dans un réfrigérant, c'est-à-dire dans un réservoir où elle est refroidie par un serpentin dans lequel circule de l'eau froide; elle arrive alors dans l'*absorber*, dans lequel a lieu la décomposition par l'acide carbonique; cet acide est préparé soit par la calcination de la chaux ou en décomposant un carbonate par l'acide chlorhydrique.

D'après le premier brevet de M. Solvay, cet *absorber* était une boîte de fer galvanisée à l'intérieur et divisée en trois compartiments superposés. Ces compartiments contenaient des plaques horizontales percées d'un nombre de trous tel que la somme des sections de ces trous était égale à la section du tube par lequel arrivait l'acide carbonique.

Les trois compartiments communiquaient par des tubes verticaux disposés latéralement, de telle sorte que le liquide arrivait d'abord dans le compartiment du milieu, montait ensuite dans celui du haut et se déversait enfin dans la partie inférieure de l'appareil. Pendant cette marche lente du liquide, le gaz carbonique arrivait à sa rencontre, et, divisé par les plaques trouées en une infinité de bulles, se trouvait facilement absorbé. M. Solvay ne tarda cependant pas à reconnaître que cet appareil était incomplet et il le remplaça par un cylindre de 10 à 16 mètres de haut, d'une largeur un peu moindre que la hauteur, et qui est représenté par les figures 1 et 2.

Ce cylindre contient un certain nombre de cloisons convexes *b b*, percées de petits trous et disposées chacune au-dessus d'une cloison plane *c c*, percée d'un ou seulement d'un petit nombre de trous qui permettent le passage du gaz et de la solution saturée sans que la solution nouvelle puisse se mélanger avec les liqueurs saturées qui tombent au fond de l'appareil. Au bord des cloisons percées de trous, il est bon de pratiquer des dents *r*, afin que, dans le cas où les trous se trouveraient obstrués, les gaz et les liquides puissent encore passer. On maintient toujours cet *absorber* presque rempli de liquide et on fait arriver le gaz carbonique

à sa partie inférieure par le tube *d* au moyen d'une pompe foulante. De cette façon, non-seulement le gaz se trouve en contact intime avec le liquide, mais encore il effectue un certain travail mécanique qui absorbe assez de chaleur pour empêcher l'échauffement résultant de la combinaison chimique, échauffement que, d'après les expériences de M. Solvay, il serait difficile d'éviter autrement. Le liquide entre environ à la moitié de la hauteur du cylindre par un tube *e*, dans lequel il arrive au sortir d'une auge *f*. Cet écoulement est tel que le niveau soit constant et se maintienne toujours à 3 mètres environ de l'extrémité supérieure du cylindre. L'auge est fermée et communique avec la partie supérieure du cylindre par un tube, non indiqué dans la figure, de telle sorte que la pression soit la même des deux côtés. Cette auge peut alimenter plusieurs *absorbers*. De cette façon, on ne renouvelle le liquide que dans la partie supérieure de l'appareil, ce liquide tombe très-lentement, et comme il se trouve rapidement saturé d'acide carbonique, il absorbe facilement l'ammoniaque qui pourrait se trouver enlevée par le gaz à la partie intérieure de l'appareil. Les *absorbers* doivent être assez élevés pour qu'au moins la moitié du gaz qui entre à la partie inférieure se trouve absorbée et que toute l'ammoniaque contenue dans le liquide se trouve de suite convertie en bicarbonate ; on obtient les meilleurs résultats avec une hauteur de 11 à 16 mètres et une pression du gaz de 1 $^1/_2$ à 2 atmosphères. Il est bon de ne pas faire arriver le gaz sous forme de courant continu, parce qu'une agitation irrégulière empêche que le bicarbonate formé ne se dépose à certains endroits. Malgré cela, les petits trous des cloisons se trouvent de temps en temps bouchés par une croûte dure. Alors on vide l'appareil, on le remplit d'eau, on y injecte de la vapeur, et quand les croûtes sont dissoutes, on soutire la solution, on remplit l'appareil avec le liquide d'un autre *absorber* et on continue l'opération.

Il est bon de soutirer environ toutes les demi-heures le liquide saturé d'acide carbonique ; quant au bicarbonate qu'il tient en suspension, on le rassemble sur un filtre à vide et on le lave avec très-peu d'eau froide. Si l'on veut vendre ce bicarbonate comme tel, on peut le dessécher sur le filtre en faisant passer au travers de ce filtre de l'air ou un autre gaz chauffé à 50° centigrades. On peut aussi dans le même appareil convertir le bicarbonate en carbonate neutre en faisant traverser le filtre par un courant de vapeur surchauffée ou par les gaz provenant des fours à chaux ; pourtant, il est préférable, pour la dessiccation et pour la transformation en carbonate neutre, de se servir des appareils suivants :

Dans un cylindre vertical *g* (Fig. 3 et 4) se trouvent, à distance convenable l'une de l'autre, des plaques rondes *h* percées d'ouvertures au centre et à la circonférence ; une tige verticale *i* traverse le couvercle et le fond du cylindre, et supporte les bras *k k* chargés de racles *l l*, qui amènent la matière alternativement vers le centre de l'un des plateaux et vers la périphérie du suivant, de sorte que la substance déposée sur le plateau supérieur finit par arriver sur le fond du cylindre. Les plateaux sont creux et sont chauffés par un courant de gaz chaud ou de vapeur arrivant par le tube *m m*. Le bicarbonate est introduit dans le cylindre au moyen d'un appareil *n* constituant une espèce de moulin et dont les bras *o* se meuvent très-lentement ; on le tient toujours rempli afin qu'il ne livre pas passage à l'acide carbonique. La masse desséchée arrive au fond du cylindre en *p* en poudre fine, prête à être livrée au commerce. Les gaz dégagés pendant la dessiccation sortent par le tube *r*.

Quand on ne veut pas faire usage des plateaux creux, on peut faire entrer directement le gaz chaud dans le cylindre.

Un autre appareil propre à la même opération est représenté par la figure 5 ; il se compose d'une chaudière en fer *s*, fermée par un couvercle. Ce couvercle est muni d'une boîte à étoupes que traverse une tige verticale *v* portant des bras chargés de racles *w*. Ces racles agitent le bicarbonate pendant que la chaudière est portée à la température voulue au moyen d'un foyer placé au-dessous.

Le gaz dégagé par l'un ou l'autre de ces appareils est amené au moyen d'une pompe à air dans un appareil laveur où il abandonne l'ammoniaque dont il est chargé ; quand on a opéré la transformation en carbonate neutre, l'acide carbonique produit est renvoyé dans les *absorbers*.

Il ne nous reste plus qu'à voir comment on retire l'ammoniaque du sel ammoniac formé dans les *absorbers*. Comme, d'après M. Solvay, le sel marin se trouve complétement décom-

posé dans ces appareils, le liquide séparé du bicarbonate est composé en presque totalité d'une solution de sel ammoniac contenant un peu d'acide carbonique libre et une certaine quantité de bicarbonate de soude dissous ; pour en dégager l'ammoniaque, il n'y a donc qu'à le traiter par la chaux. Dans ce but, M. Solvay avait décrit dans son premier brevet un appareil spécial composé d'un long cylindre de fer analogue à une chaudière à vapeur. L'une des extrémités de ce cylindre était chauffée à l'eau bouillante ; au milieu, une disposition mécanique servait à introduire de la chaux qui décomposait le sel ammoniac ; enfin, l'autre extrémité était entourée d'eau froide qui refroidissait le gaz et le débarrassait d'une grande partie de sa vapeur d'eau ; il sortait alors par un tube conduisant à l'appareil où il doit être absorbé par la solution salée. Dans le brevet de 1872, nous trouvons seulement cette indication que M. Solvay se sert, pour la récupération de l'ammoniaque, « *des procédés également connus*, » mais que, dans les pays où l'acide chlorhydrique a une certaine valeur, il emploie, pour dégager l'ammoniaque, la magnésie ou le sous-chlorure de magnésium.

On obtient ainsi une solution de chlorure de magnésium que l'on évapore à sec, et l'on chauffe le résidu au moyen de vapeur d'eau jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique ; cet acide est alors condensé ou employé directement à la préparation du chlore. Cette opération donne pour résidu de la magnésie que l'on lave et qui peut servir de nouveau au dégagement de l'ammoniaque.

On a, en outre, transformé également en un produit utile la petite quantité de sel marin qui peut avoir échappé à la décomposition.

De cette façon, M. Solvay a non-seulement obtenu une transformation directe du chlorure de sodium en carbonate de soude, il a encore pu faire rentrer continuellement dans la fabrication les produits secondaires formés, et il a su produire une régulation automatique du niveau des liquides, et activer l'action des gaz sur les liquides au moyen d'une circulation en sens contraire et d'une augmentation de pression.

A ce qui précède, nous ajouterons encore quelques détails sur l'exploitation du procédé à l'ammoniaque en Allemagne. On sait quel succès a eu chez nous ce procédé, et le silence de ceux qui auraient pu donner des détails à ce sujet n'est que trop autorisé par l'organisation de nos lois sur les brevets. On ne connaît là-dessus que ce qu'a publié, sur les quantités de matières premières qu'il emploie (1), M. Honigmann qui, avec M. Gerstenhœfer, a introduit en Allemagne le procédé à l'ammoniaque.

Dans une annonce insérée dans la *Gazette de Cologne*, dans la *Gazette de Strasbourg*, et dans d'autres journaux, M. Honigmann a avancé que les frais d'établissement d'une fabrique produisant, par jour, 5,000 kilogrammes de carbonate de soude calciné à 90 pour 100, s'élèvent à 112,500 francs (30,000 thalers), et que la production de 5,000 kilogrammes de carbonate de soude correspond à une consommation de 10,000 kilogrammes de sel gemme, 10,000 kilogrammes de charbon, 7,500 kilogrammes de calcaire, 500 kilogrammes d'acide sulfurique à 50° Baumé, et 250 kilogrammes de sel ammoniac.

On remarquera que la quantité de sel gemme indiquée est environ le double de ce qu'il faudrait si, comme l'indique M Solvay, tout le sel se trouve transformé en carbonate, car, d'après la théorie, 106 parties de carbonate de soude correspondent à 107 parties de chlorure de sodium. Cette particularité nous rappelle les expériences de Heeren citées plus haut, et on serait tenté de conclure de là que le procédé de M. Honigmann diffère essentiellement de celui de M. Solvay. Mais M. Honigmann, dans une communication qu'il a bien voulu nous faire à ce sujet, nous a donné comme raison qu'avec le bicarbonate de soude il se dépose toujours du bicarbonate d'ammoniaque.

Quand, à une solution saturée de sel marin, on ajoute une quantité équivalente de carbonate d'ammoniaque, ou qu'ayant ajouté une quantité équivalente d'ammoniaque, on fait passer dans le liquide de l'acide carbonique, le dépôt se compose de :

---

(1) Tout ce que nous avons pu savoir sur la disposition adoptée par M. Honigmann est que, pour l'absorption de l'acide carbonique, il n'emploie pas de grandes colonnes de liquide, comme celles des *absorbers* de M. Solvay.

Bicarbonate de soude.....	94 pour 100.
— d'ammoniaque.	6 —

et le liquide contient environ :

Bicarbonate d'ammoniaque.	4 —
Chlorure d'ammonium	20 —
— de sodium	12 —

il se précipite d'autant plus de bicarbonate d'ammoniaque qu'il y a moins de sel marin en présence. Quand on emploie plus d'un équivalent, le bicarbonate de soude est après dessiccation presque exempt d'ammoniaque. D'après M. Honigmann, il est bon d'employer 1 fois $^1/_2$ plus de sel qu'on ne doit obtenir de carbonate; les nombres indiqués dans l'annonce citée plus haut doivent être considérés comme un peu trop forts, parce que M. Honigmann garantit le rendement des appareils qu'il livre, et cela immédiatement après l'installation. Nous donnons dans le tableau suivant les chiffres résultant des expériences faites jusqu'à présent (III), ainsi que ceux publiés dans une annonce de la *Gazette de Cologne* (I), et ceux indiqués dans une annonce du *Kladderadatsch* (II).

Il faut, pour produire 5,000 kilogrammes de carbonate de soude :

	I A 90 pour 100.	II A 95 pour 100.	III A 98 pour 100.
Sel gemme.....	10000 kilogr.	9500	8750
Houille.....	10000 —	7800	7500
Calcaire.....	7500 —	7000	6500
Acide sulfurique à 50° Baumé.	500 —	400	300
Sel ammoniac.....	250 —	200	150

La quantité de sel ammoniac employée est destinée à compenser les pertes en ammoniaque; l'acide sulfurique a pour but de priver d'ammoniaque les gaz de chauffage qui se sont trouvés au contact du liquide ammoniacal.

Les chiffres que nous venons de citer montrent clairement que le procédé employé est encore dans sa période de développement; c'est ce que montrent bien aussi les procédés en usage à Schalke, près Gelsenkirch, dans l'établissement de la Société *Chemische Industrie*, et sur lesquels M. Honigmann a attiré l'attention par sa communication dans la *Gazette de Cologne* du 12 février 1872, mais qui sont encore d'une nature trop privée pour que nous puissions faire autre chose que les mentionner ici.

En tous cas, les nombres que nous venons de citer sont bien faits pour exciter l'intérêt des fabricants de soude. En calculant d'après la colonne III et prenant en considération les intérêts du capital, les frais d'entretien et la main-d'œuvre, le prix de revient des 5,000 kilogrammes de carbonate de soude s'élève à 11 fr. 25 (3 thalers), tandis que le prix de vente de la soude calcinée est actuellement de 15 francs à 22 fr. 50 (4 à 6 thalers)!

Comme, en raison de ces considérations, les appareils d'Honigmann fonctionnent déjà ou sont sur le point de fonctionner en un certain nombre d'endroits, il y a lieu d'espérer que l'on sera bientôt à même de se faire une idée plus juste du procédé. Nous dirons en outre que, d'après des communications importantes, le procédé serait depuis longtemps employé avec succès à Nagy-Bocsko, dans la province de Marmoroz.

L'accueil enthousiaste fait, à l'Exposition de Vienne, au procédé à l'ammoniaque, n'a pas d'ailleurs trouvé un écho complet dans les cercles industriels. Dans un discours prononcé au commencement de l'année, comme président de la Société chimique de Newcastle-on-Tyne, M. Lunge a exprimé l'opinion des fabricants de soude de l'Angleterre, en disant que le jury de l'Exposition de Vienne avait été trop prompt à croire que le procédé à l'ammoniaque supplanterait le procédé Leblanc.

Il n'y a, dit-on, en Angleterre, qu'une seule fabrique qui se prépare à exploiter le procédé Solvay, et c'est par conséquent celle-là, où l'inexpérience des ouvriers pour le maniement systématique des liquides et la manœuvre des pompes de compression auraient causé les plus grandes difficultés. L'opinion qui paraît prévaloir parmi les fabricants de soude, en Allemagne, est que le procédé à l'ammoniaque ne peut être exploité avec avantage que là où l'exploitation du procédé Leblanc présente des difficultés et où les circonstances sont en faveur

de la nouvelle méthode. Parmi les conditions favorables à cette dernière, on doit compter en première ligne la faculté de se procurer à bon marché une solution saturée de sel, par exemple le voisinage d'une saline. C'est une semblable circonstance qui a donné lieu, près de Northwich, en Angleterre, à l'établissement d'une usine d'après les procédés Solvay. En Allemagne, les salines de Salskammer et Berchtesgaden seraient très-favorables, ainsi qu'une saline moins connue, près de Gœttingue. Ces localités ne manquent pas non plus de pierres à chaux.

En terminant, nous ajouterons que l'adoption générale du procédé à l'ammoniaque ferait naturellement monter le prix du sel ammoniac sans en déterminer pour cela une plus grande production, car maintenant déjà la fabrication des engrais artificiels et l'emploi de l'ammoniaque dans les machines à faire de la glace épuisent bien plus qu'autrefois les sources des composés ammoniacaux.

Toutefois, l'histoire du procédé de fabrication de la soude par l'ammoniaque aura toujours un intérêt général, en nous montrant la lutte d'une méthode théoriquement parfaite avec les difficultés de la pratique. (*Journal de Dingler.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 24 août. — Neuvième note sur le guano; par M. E. Chevreul.

Dans la séance du 3 août, j'ai fait connaître un phosphate ammoniaco de soude ayant l'aspect du cristal de roche par la grosseur et la limpidité de ses échantillons. Aujourd'hui j'annonce à l'Académie avoir trouvé dans le guano un produit nouveau renfermant, comme le précédent, du sodium en proportion définie, uni non à l'acide phosphorique, mais avec le chlore, et ce chlorure forme un composé remarquable, uni qu'il est avec du chlorhydrate d'ammoniaque. Il affecte toujours la forme cubique.

Il n'est peut-être pas inutile d'exposer la raison de l'importance que j'attache à la détermination exacte des espèces chimiques qui constituent le guano. C'est que le *fait* de son excellence comme engrais est incontestable, et qu'il ne l'est pas moins que beaucoup des engrais qui ont été donnés comme ses *équivalents*, d'après l'identité de proportion de leur azote, de leur acide phosphorique et de leur potasse, étaient loin de l'être en réalité. De ces *deux faits*, j'ai tiré la conséquence que la cause de la différence réside dans l'arrangement moléculaire; en d'autres termes, deux matières complexes formées de principes immédiats, dont les proportions de *certains éléments* sont les mêmes, peuvent présenter des propriétés fort différentes.

— Études sur les graines fossiles trouvées à l'état silicifié dans le terrain houiller de Saint-Étienne. Deuxième partie : complément de la description des genres; par M. Ad. Brongniart.

— Note sur la mer intérieure d'Algérie; par M. E. Roudaire. — C'est une réponse aux objections faites au projet par M. Fuchs et par M. E. Cosson.

— Recherches sur les effets de la poudre dans les armes à feu ; par M. E. Sarrau.

— De la passivité du fer (deuxième note); par M. A. Renard.

— Mémoire sur le protoplasma végétal; par M. Ganeau.

— De quelques phénomènes de localisation de substances minérales chez les articulés; conséquences physiologiques de ces faits; par M. E. Keckel.

— M. Dumas met sous les yeux de l'Académie un grand nombre de pièces de correspondances concernant la maladie de la vigne.

— M. le professeur Ador, de Genève, fait parvenir à l'Académie : 1° le décret du grand Conseil du canton de Vaud; 2° le décret du grand Conseil du canton de Genève; 3° la décision du Conseil fédéral, déterminant les mesures à prendre pour prévenir ou pour combattre, s'il y avait lieu, l'invasion du phylloxera en Suisse.

La Commission du phylloxera, dit M. Dumas, trouvera dans ces documents des indications utiles pour nos départements menacés.

— M. Boutin a trouvé que la vigne saine ne contient que du sucre cristallisable ou sucre de canne dans la partie corticale de la racine, tandis que l'écorce de la vigne attaquée par l'insecte ne contient que du sucre incristallisable ou glucose, et cette quantité représente la moitié moins de sucre que n'en contient l'écorce saine.

L'albumine, dans la racine phylloxérée, ne représente même pas le quart de la quantité que l'on en trouve dans la racine saine.

Il en est de même pour l'oxalate de chaux (raphides).

La cendre des feuilles saines donne environ un sixième de son poids en carbonate de potasse, et la cendre de la vigne phylloxérée n'en fournit que le douzième, etc., etc.

— L'Académie reçoit les observations que M. Rommier, son délégué, lui transmet au sujet des vignes traitées au coaltar par M. Petit, à Nîmes. Lecture est faite de ce rapport.

— M. E. Morlot rend compte des expériences qu'il a faites avec la chaux dont se servent les usines à gaz pour épurer leur gaz. — Cette chaux a une odeur infecte, et l'eau dont elle se trouve imbibée par les pluies est un insecticide d'un effet puissant.

L'administration de ce remède est extrêmement simple. Après la récolte de la vigne, je découvre le pied du cep en forme de cuvette de 15 à 25 centimètres de diamètre; je remplis cette cuvette avec de la chaux en question. L'eau de la pluie, en suivant les racines qu'elle arrose, tue presque infailliblement le phylloxera aptère. Il faut donc administrer ce traitement avant l'hiver, afin de profiter de la saison pluvieuse.

— M. H. Barnier adresse des indications sur un procédé pour combattre le phylloxera, fondé sur l'emploi de la chaux vive et des purins des fosses d'aisances.

— Vingt-cinq autres personnes envoient des communications dont le *Compte-rendu* ne donne aucune note, et se borne à publier le nom des auteurs.

— Sur une formule nouvelle permettant d'obtenir, par approximations successives, les racines d'une équation dont toutes les racines sont réelles. Note de M. Laguerre, présentée par M. de La Gournerie.

— De la combinaison directe de l'acide chromique avec la laine et la soie et de ses applications à la teinture et à l'analyse des vins; par M. E. Jacquemin. — J'ai reconnu que l'acide chromique, malgré son pouvoir oxydant énergique, possède la propriété de s'unir directement à la laine et à la soie, et de produire avec ces fibres d'origine animale, sans les altérer, une combinaison jaune qui résiste aux lavages et savonnages.

Le coton ne se teint pas dans les mêmes conditions. Aussi le passage à l'acide chromique, étendu et tiède, d'un tissu de laine ou de soie blanche permettrait-il, après lavage, de distinguer les fils d'origine végétale que l'on pourrait faire entrer dans les étoffes de prix.

— M. Chevreul fait remarquer, au sujet de cette communication, que la *teinture des étoffes avec de l'acide picrique* avait déjà montré qu'il ne prend pas sur le coton, tandis qu'il colore la soie ou la laine.

Ces faits sont publiés, depuis 1861, dans les *Mémoires de l'Académie*.

On a donc deux moyens aujourd'hui pour reconnaître la sophistication des étoffes précieuses, l'acide picrique et l'acide chromique. M. Jacquemin nous a envoyé sa note complète, et nous la publierons si tôt que la place ne nous manquera pas.

— Sur les uréides de l'acide pyrurique et de ses dérivés bromés. Note de M. E. Grimaux, présentée par M. Cahours.

Voici les conclusions du mémoire de l'auteur : En résumé, l'action de l'acide pyrurique sur l'urée donne naissance à des composés qui, par l'ensemble de leurs propriétés physiques et chimiques, semblent se rapprocher de la série qui renferme l'acide urique, la sarcine et la xanthine. Comme eux, les uréides pyruriques donnent par oxydation une uréide oxalique analogue à l'oxalylurée.

L'étude que j'en ai faite est encore incomplète; les formules proposées demandent de nouvelles recherches pour qu'elles soient appuyées par des dédoublements certains, et qu'on arrive à déterminer le mode de formation et la constitution de ces composés. Je publie ces premiers résultats pour me réserver le droit de poursuivre des travaux qui m'ont déjà occupé pendant plusieurs mois.

— Analyse de divers morceaux de viande de veau, de mouton et de porc vendus couram-

ment à la Halle de Paris en 1873-1874; par M. Ch. Mène. — C'est la suite du travail que nous avons analysé dans notre dernier numéro. — Total des analyses, quarante-six, lesquelles ont dû en nécessiter au moins le triple. Voici ce que nous nous digérons d'azote et de carbone pour 100 parties, quand nous mangeons des côtelettes.

	Azote.	Carbone.
Côtelettes de veau.....	2.520	22.516
— de mouton	1.692	27.311
— de porc frais...	2.160	32.575
Jambon de porc frais....	4.310	37.752

— M. Oré, en réponse aux critiques qui lui ont été faites sur ses injections de chloral dans les veines, envoie de nouvelles observations couronnées d'un plein succès, entre autres l'ablation d'une tumeur cancéreuse du testicule gauche. Opéré une première fois il y a un an en employant le chloroforme, ces inhalations déterminèrent chez le malade qui y fut soumis des phénomènes asphyxiques des plus graves, et furent suivis, pendant cinq jours, de troubles nerveux qui mirent sa vie en péril. — Ayant substitué cette fois-ci le chloral en injection dans les veines, l'opérateur a obtenu chez ce malade une anesthésie absolue pendant trois heures, suivie d'un sommeil calme et régulier, qui s'est maintenu pendant près de vingt heures, un arrêt constant de tous les phénomènes consécutifs à l'opération, par suite du sommeil chloralique et avec cela absence de phlébite et d'hématurie.

Le docteur Deneffe, professeur à l'Université de Gand, a, de son côté, pratiqué le 8 août une opération du même genre, et a eu également une réussite complète.

— Application de la méthode graphique à la détermination du mécanisme de la réjection dans la rumination, par M. J.-A. Toussaint.

— Sur l'action physiologique de l'apomorphine; par M. C. David. — L'apomorphine, que nous avons décrite dans notre numéro de juillet 1872, est une nouvelle base trouvée par M. Matthiessen; il l'obtient en chauffant pendant quelques heures à 140-150 degrés, dans un tube fermé, de la morphine additionnée d'un grand excès d'acide chlorhydrique; on étend d'eau cette solution acide, on précipite par du bicarbonate de soude en excès, et on épuise le précipité par l'éther ou le chloroforme. Si on agite alors cette solution avec très-peu d'acide chlorhydrique concentré, les parois du vase se recouvrent de cristaux qui ne sont autres que du chlorure d'apomorphine, que l'on décompose ensuite par le bicarbonate de soude pour avoir l'apomorphine.

L'apomorphine ne diffère de la morphine que par les éléments de l'eau en moins; elle s'oxyde à l'air en verdissant.

Suivant M. Mathiessen, l'apomorphine jouit de la propriété d'exciter les vomissements à très-petite dose et très-promptement sans aucun accident, soit prise à l'intérieur ou en injection sous la peau.

C'est sur ce corps que M. C. David a fait ses expériences physiologiques sur l'homme et sur divers animaux. Chez l'homme, dit-il, nous avons obtenu, dans le service de M. le docteur Révilliod, à quatre ou cinq reprises, des vomissements avec une dose de 3 à 4 milligrammes. Ces vomissements se sont produits dans les six minutes qui suivaient l'injection sous-cutanée. Ils n'étaient précédés que d'un peu de malaise et de vertige, immédiatement avant le vomissement.

Le vomissement lui-même arrive brusquement et se renouvelle trois à quatre fois. Après les vomissements, le malade est très-rapidement rétabli.

C'est à l'état de chlorhydrate d'apomorphine que ce dérivé très-curieux de la morphine a été employé.

M. David a étendu ses expériences à une nombreuse série d'animaux; nous ne pouvons que renvoyer nos lecteurs à son mémoire inséré dans le numéro du 24 août des *Comptes-rendus*. Nous avons pensé que nos lecteurs liraient avec plaisir la notice que nous avons ajoutée sur l'apomorphine, corps peu connu encore.

— Action de l'acide sulfhydrique des sources de Luchon sur le granite des galeries de captage; par M. F. Garrigou.

L'acide sulfhydrique qui se dégage, trouvant des roches plus ou moins poreuses et de l'air, se décompose en fournissant deux produits différents, suivant les cas : tantôt de l'eau et de l'acide sulfurique, tantôt du soufre.

Lorsque l'air se renouvelle facilement dans les points où la roche est en contact avec l'acide sulfhydrique, la première transformation se produit, tandis que la seconde n'a lieu que dans les points où l'air ne se renouvelle qu'avec de grandes difficultés.

Lorsqu'il se forme de l'acide sulfurique, si cet acide peut se fixer en décomposant des roches attaquables, il produit des sulfates aux dépens de ces roches. Dans le cas où il ne se forme que du soufre, ce soufre se dépose.

Nous voyons la réalisation de ces phénomènes dans les galeries de Luchon, où ils sont développés sur une très-grande échelle. Partout où les griffons sont largement à découvert, les roches sont profondément attaquées et recouvertes d'efflorescences que l'analyse démontre être formées presque uniquement de sulfates.

— Observations des perséides faites à l'observatoire de Toulouse, les 5, 7, 8, 9 août 1874. Note de M. Gruey.

— Observation, faite à Paris, des étoiles filantes du mois d'août 1874; marche du phénomène depuis 1837 jusqu'à 1874. Note de M. Chapelas.

— M. le général Morin présente la cinquième livraison de la *Revue d'artillerie*, et y signale entre autres travaux des observations sur les matières explosives, à propos des nouvelles publications de M. Abel.

Séance du 31 août. — M. Faye se plaint amèrement des calomnies à la Basile que dirige contre lui le Père Secchi, qui cherche à le brouiller avec la Société des spectroscopistes italiens; aussi adresse-t-il dans le *Compte-rendu* une réponse avec ce titre : *A la Société des spectroscopistes italiens.*

— Remarques au sujet des poissons du Sahara algérien; par M. P. Gervais.

— Note sur le développement de la tunique contractile des vaisseaux; par M. Ch. Rouget.

— Sur le Phylloxera ailé et sa progéniture; par M. Balbiani.

— Nouvelles observations sur les migrations du Phylloxera à la surface du sol et sur les effets de la méthode de submersion. Lettre de M. Bazille à M. Dumas.

— M. P. Rohart adresse à M. Dumas une lettre concernant l'action exercée par les terres sur les gaz insecticides. Cette lettre contient des observations nouvelles dont on ne se doutait pas et qui vont un peu contrarier les plans de campagne des théoriciens.

« Si l'on tente de faire agir souterrainement l'hydrogène sulfuré contre le Phylloxera, on peut constater que la terre absorbe jusqu'à treize fois et demie son volume de ce gaz, et elle le retient avec une telle énergie qu'aucun lavage ne peut lui en faire restituer des quantités appréciables. Puis, la réduction de l'acide sulfhydrique s'opère graduellement, et l'on peut, au bout de quelques jours, extraire de la terre, à l'aide du sulfure de carbone, tout le soufre provenant de la réduction de l'hydrogène sulfuré.

Il en est à peu près de même des composés phosphorés émanés du phosphure de calcium, mais avec cette différence qu'au lieu d'une réduction c'est une oxydation qui se produit. En insufflant dans le sol des composés phosphorés gazeux, ou simplement des vapeurs de phosphore, à l'aide d'une pompe à air et de tuyaux appropriés à cette opération, l'oxydation a lieu avec une grande rapidité, et quelques jours après l'insufflation on ne retrouve plus que l'acide phosphorique au lieu des composés phosphorés, bien que la terre parût complétement saturée de ces composés après l'insufflation.

Les vapeurs de phosphore, émises par certaines allumettes chimiques mal préparées, ainsi que les vapeurs de même nature dégagées par les divers sulfures de phosphore rendus solubles dans la benzine, à l'aide de la pression, donnent au contact de la terre les réactions et les mêmes résultats.

Je crois devoir faire remarquer que le phosphure de calcium détone facilement au contact de certains corps poreux, et particulièrement de la terre très-sèche. J'ai constaté ce fait plusieurs fois; je ne crois pas que cette dangereuse propriété du phosphure de calcium ait été encore signalée.

De même, la glycérine concentrée, chauffée avec le persulfure de phosphore, donne un produit très-explosible.

L'action comburante de la terre, à l'égard des différents produits organiques doués d'une certaine stabilité, n'est ni moins énergique ni moins fâcheuse. C'est ainsi que les vapeurs d'acroléine, si persistantes dans les fabriques où l'on distille la glycérine, vapeurs qui ont sur l'organisme une action si brûlante, et qui avaient donné au laboratoire les meilleurs résultats, ont été détruites, aussitôt leur insufflation dans le sol, avec une facilité étonnante.

L'iodure d'allyle, dont les caractères généraux rappellent beaucoup ceux de l'acroléine, mais qui est plus stable que cette dernière, paraît se comporter, au contact de la terre, comme l'acroléine. J'y reviendrai prochainement, comme sur le sulfure d'allyle, employés uniquement l'un et l'autre comme moyen d'apprécier l'action comburante de la terre.

Les produits pyrogénés les plus stables ne résistent pas à l'action comburante de la terre arable. En brûlant des matières végétales dans un foyer disposé spécialement à la façon de la pipe du fumeur, afin d'éviter un grand afflux d'air, on obtient une fumée très-concentrée; et en imprégnant d'un mélange, en parties égales, de goudron de gaz et d'acide phénique brut, les mottes de tannerie et la sciure de bois employées à la combustion, on volatilise le goudron et l'acide phénique, et l'on augmente ainsi la densité et l'énergie d'action de la fumée. Celle-ci tue le Phylloxera avec la plus grande facilité, comme chacun des produits indiqués ci-dessus; mais si cette fumée est insufflée dans le sol, au point d'y former une atmosphère souterraine des plus asphyxiantes, et jusqu'à ce que la fumée ressorte en nuages épais à la surface de la terre, comme d'une sorte de solfatare, on ne réussit plus contre le Phylloxera, parce que les produits pyrogénés introduits dans le sol sont brûlés avec la même facilité que si on les introduisait dans un foyer. Quelques jours après, toute trace d'odeur a disparu.

.... Il s'agit donc bien moins de rechercher des produits naturels ou des agents chimiques qui tuent l'insecte, que de s'assurer d'abord de la passivité du sol à l'égard de tous les composés que l'on peut faire agir. »

— M. Delfan propose l'emploi d'un liquide insecticide que l'on obtiendra en faisant macérer des feuilles de noyer avec une botte de morelle, dans un baquet rempli d'eau, pendant une quinzaine de jours. La vigne, déterrée jusqu'aux racines, serait arrosée deux ou trois fois avec le liquide, à deux jours de distance. Ce liquide, souvent employé par l'auteur comme insecticide pour la conservation des plantes destinées aux herbiers, a toujours donné de bons résultats. La morelle pourrait être remplacée par le *datura*, la jusquiame, le pavot en herbe, la belladone, et surtout le tabac.

— Un grand nombre d'autres communications sur le Phylloxera sont encore relatées dans le *Compte-rendu*, mais sans aucun détail.

— Sur un phénomène physiologique produit par excès d'imagination. Lettre de M. P. Volpicelli à M. Chevreul. A son tour, l'illustre chimiste dit à l'Académie : « Cette lettre est le plus beau jour de ma vie, et elle va me rajeunir de dix ans; aussi annonce-t-il qu'il en profitera pour faire prochainement à l'Académie trois communications sous les titres :

1° De la science devant la grammaire;

2° De l'enseignement devant l'étude de la vision;

3° De l'explication de nombreux phénomènes qui, chez l'homme, sont une conséquence de l'âge. »

Voilà qui sera *dur* à lire; mais soyez certains qu'il y aura beaucoup à apprendre, et que le grand-père des chimistes raisonnera juste.

Voici la communication de M. Volpicelli :

« Un médecin, jouissant à juste titre d'une excellente réputation, soutient que, si l'on approche un aimant d'un sujet nerveux, le magnétisme agit sur lui de manière à troubler de diverses façons et notablement son état de santé. Je ne crois pas, pour ma part, à la cause magnétique de tels troubles, dont je ne conteste d'ailleurs pas la réalité; mais je pense que l'imagination du sujet nerveux en est la véritable cause. Je fus invité par le savant professeur de médecine à expérimenter sur un sujet nerveux, à l'hôpital du Saint-Esprit, à Rome : j'acceptai cette courtoise invitation; mais au lieu d'un aimant j'apportai un morceau de fer,

qui n'était aucunement aimanté. Le malade eut à peine vu ce morceau de fer, qu'il tomba immédiatement en convulsions; son imagination fut tellement exaltée, que nous pûmes observer des troubles nerveux d une grande intensité.

Je fis une seconde expérience. On mit un aimant dans la main d'un individu ayant également une maladie nerveuse : au bout de quelques secondes, il était déjà tellement surexcité qu'on dut le lui retirer. J'avais toujours la conviction que les troubles nerveux avaient été produits par la vue de l'aimant, et non par une action magnétique : je pus, quelques jours après, m'en assurer par le procédé suivant. Le même individu devait présider une réunion scientifique; je l'entourai de très-forts aimants que j'introduisis dans sa chaise, dans le tiroir de sa table et jusque sous ses pieds, mais sans qu'il pût avoir le moindre soupçon de ces préparatifs. Pendant la séance, qui dura plus de deux heures, il n'eut aucun trouble nerveux, et, la séance étant terminée, il déclara, sur ma demande, qu'il était dans un parfait état de santé; seulement, quand il sut qu'il avait été entouré de puissants aimants, il manifesta autant de surprise que de crainte, comme s'il n'était pas sûr d'être encore bien portant.

Il me semble que ces deux expériences sont suffisantes pour montrer que le magnétisme n'a aucun effet sur le système nerveux, et que la cause des effets produits par la présence d'un aimant doit être attribuée seulement à un effet d'imagination. Je viens de montrer que, si l'on peut approcher des malades un ou plusieurs puissants aimants, sans qu'ils soient vus ni même soupçonnés par eux, il n'en résulte aucun trouble ni aucun effet appréciable.

Ce qui me semble intéresser le plus vivement les physiologistes, dans ces expériences, c'est l'étude des effets divers que produit l'imagination sur les gens nerveux, quand ils voient ou soupçonnent la présence de l'aimant. La diversité de ces effets conduira peut-être à quelques vérités nouvelles. »

— Remarques sur des recherches récentes, concernant l'explosion de la poudre; par MM. Roux et Sarrau. — Ces habiles ingénieurs font remarquer la concordance parfaite des derniers travaux de MM. Noble et Abel avec les résultats publiés par eux précédemment à la publication de ces derniers.

— Nouvelle note sur la queue de la comète Coggia; par M. A. Barthélemy.

— Sur une nouvelle théorie de la formation des comètes et de leurs queues. Note de M. Virlet d'Aoust.

— Sur un nouveau modèle de prisme pour spectroscope à vision directe. Note de M. J.-G. Hofmann.

— Sur quelques points de l'anatomie de la moule commune (*mytilus edulis*). Note de M. Ad. Sabatier.

— M. Tessan annonce un grand Traité sur la construction des ports dans la Méditerranée en cours de rédaction et qui sera dû à M. Al. Cialdi. Ce Traité, qui aura plusieurs volumes, rendra de grands services aux ingénieurs, et M. Tessan en dit d'avance le plus grand bien.

Séance du 7 septembre. — Sixième note sur la conductibilité électrique des corps ligneux; par M. Th. du Moncel.

— Présence de la zirconyénite aux îles Canaries; par M. Stanislas Meunier.

— Sur quelques expériences de laboratoire, concernant l'action des gaz toxiques sur le Phylloxera : état actuel de la maladie dans les Charentes; par M. Maurice Girard, délégué de l'Académie.

— Sur quelques nouveaux points de l'histoire naturelle du Phylloxera. Lettre de M. Lichtenstein à M. Dumas. Conclusion de la lettre : « En datant ma lettre de chez M. Faucon, à Graveson, je suis heureux de vous dire que ses vignes sont splendides, aussi belles que celles de M. Espitallier. L'eau et le sable, voilà jusqu'à présent les seuls remèdes à recommander. Profitons de cette communication pour annoncer que M. Faucon vient d'être nommé chevalier de la Légion d'honneur, par ordonnance en date du 5 août dernier, « pour services rendus à ses vignes. »

— Sur quelques procédés de destruction de l'oïdium et du phylloxera; par M. Desforges. Lettre à M. Dumas. — L'auteur recommande de vacciner la vigne, et voilà son procédé :

« Je fis pratiquer une incision au pied d'une treille atteinte de l'oïdium; j'y introduisis un grain de raisin des plus malades et l'écrasai dans cette fente, de manière que le virus fût en contact avec le bois sous l'écorce; l'année suivante, cette treille n'eut pas la maladie de l'oïdium (le soufre avait mal réussi), tandis que les autres, qui n'avaient pas subi la même opération, furent atteintes; je fis renouveler mon expérience, l'année dernière, sur toutes mes treilles atteintes; aucune, cette année, n'a souffert.

Pour la destruction des insectes en général, j'emploie l'eau de savon. Je déchausse les souches de vigne jusqu'aux premières racines, et verse dans cette excavation de l'eau de savon, qui, suivant les conduits souterrains de l'insecte, va le tuer sitôt qu'il est atteint. Je pense que ce procédé réussirait également contre le phylloxera. »

— Autre lettre, toujours à M. Dumas, le grand prêtre du phylloxera à l'Académie. — C'est l'emploi de la chaux des épurateurs à gaz. — Il nous semble que cela a été proposé bien des fois, Monsieur L. Petit.

— Suit encore une longue liste de personnes qui envoient des procédés. — Vous verrez que si le nombre augmente toujours de ces donneurs de procédés, on leur fera payer un impôt pour les encourager à chercher des médicaments nouveaux pour la vigne, absolument comme on cherche à le faire pour les spécialistes de la pharmacie. On les appellera en plus charlatans et exploiteurs. Quant au prix de 300,000 francs, il sera retiré, le phylloxera ayant de lui-même quitté la place.

— Observation d'un passage extraordinaire de corpuscules sur le soleil. Dépêche adressée, en date du 7 septembre, à M. le Président, par M. Gruey, directeur par intérim de l'observatoire de Toulouse :

« Passage extraordinaire de corpuscules sur le soleil, 5, 6, 7 septembre. »

M. de Parville dit que ce pourrait bien être tout simplement des sauterelles, et il raconte une histoire très-amusante arrivée autrefois à des astronomes qui avaient aussi annoncé un passage extraordinaire de corpuscules sur le soleil.

— Note sur le magnétisme (*suite*); par M. F.-M. Gaugain.

— Sur la nature du composé sulfuré qui minéralise les eaux thermales des Pyrénées; par M. E. Filhol.

— Note sur la chlorophylle; par M. E. Filhol.

— De quelques phénomènes de localisation de matières minérales et organiques chez les mollusques gastéropodes et céphalopodes; par M. E. Keckel.

— Sur l'orage de la nuit du 1er au 2 septembre 1874, observé à Versailles; par M. Ad. Berigny.

Séance du 14 septembre. — M. Guillaume Guizot annonce la mort de son père, qui s'est éteint sans souffrances à sept heures trente minutes du soir. M. Guizot n'appartenait pas à l'Académie des sciences. M. le Président engage ses confrères à assister aux obsèques de l'illustre et laborieux savant.

— M. Chevreul commence la lecture des mémoires qu'il a annoncés dans la dernière séance : *La science devant la grammaire*. Voilà, pour M. Grimaud de Caux, qui aime tant à parler de M. Chevreul dans ses feuilletons, de la copie sur la planche pour longtemps.

— Sur une action toxique particulière exercée à distance par le *colchique d'automne*, au moment de la floraison ; par M. Isidore Pierre. — En parcourant ces jours derniers les plates-bandes d'un fleuriste-pépiniériste de Caen, je m'arrêtai devant une petite plante de *colchique d'automne* en pleine fleur. Les pistils de ces fleurs et les filets de leurs étamines me paraissant d'un rouge vif comparable aux pistils du safran (*crocus sativus*), j'y portai la main pour examiner les fleurs de plus près. Quel ne fut pas mon étonnement de voir, au bout de quelques secondes, mes doigts changer de couleur et prendre la teinte jaune verdâtre livide, caractéristique des cadavres humains qui commencent à se décomposer. Au bout d'une dizaine de secondes, la peau des doigts avait repris sa couleur naturelle.

Comme la coloration s'était étendue sur toute la longueur des doigts et même au delà, je me demandai s'il y avait eu absorption par contact par l'extrémité des doigts ou action produite à distance. J'étendis les doigts au-dessus d'une grosse touffe de fleurs, à 2 ou 3 centimètres des anthères, et en évitant soigneusement tout contact; le même phénomène se re-

produisit avec la même rapidité, c'est-à-dire en quelques secondes (environ huit ou dix secondes), et disparut ensuite avec la même rapidité lorsqu'on éloigna la main; la même expérience, répétée successivement une vingtaine de fois par le pépiniériste, par mon appariteur et par moi-même, donna constamment les mêmes résultats.

J'emportai à mon laboratoire, pour les examiner plus à l'aise, deux grosses touffes de colchique enlevées en mottes et mises en pots. Le lendemain, après vingt-quatre heures, je répétai la même expérience, mais la réussite était moins assurée que la veille.

En comparant les fleurs capables de produire le phénomène et celles qui semblaient avoir perdu cette faculté, je reconnus que les fleurs devenues inactives commençaient à se flétrir, et que les pistils et les filets des étamines avaient une couleur beaucoup plus pâle que la veille et que ceux des autres fleurs moins avancées.

Il est donc présumable que c'est principalement pendant ou aux approches de l'acte de fécondation que la fleur du colchique possède, au plus haut degré, la propriété dont il est ici question.

Quelle est, dans la fleur, la matière capable de produire une telle action et de disparaître aussi rapidement? Ce ne peut être une matière solide, une matière pulvérulente pollinique, car la coloration produite serait beaucoup plus longtemps persistante. Ce doit donc être une matière extrêmement volatile, une essence quelconque dont l'étude est probablement encore à faire.

Jusqu'ici, je n'ai signalé que les phénomènes apparents superficiels, mais je n'ai pas abordé les phénomènes organo-physiologiques beaucoup plus complexes; le temps m'a manqué. Il m'a semblé, après avoir répété un certain nombre de fois de suite l'expérience (sans contact), que j'éprouvais, dans l'organe du goût, une sensation vireuse, sans avoir porté la main à la bouche. Mon appariteur, en répétant toujours sur le même doigt l'expérience un assez grand nombre de fois, a éprouvé dans ce doigt un engourdissement qui a persisté pendant plusieurs heures.

Je me proposais d'étudier la nature de cette singulière substance, si active, qui doit probablement jouer un rôle assez important dans les accidents attribués au colchique frais, comparés à l'innocuité du colchique fané ou desséché; mais le peu de durée d'activité de la fleur, et par suite la difficulté de m'en procurer instantanément une quantité suffisante, pris, comme je l'étais, à l'improviste, tout cela m'a obligé à différer jusqu'à la saison prochaine les études chimiques et physiologiques que je me proposais de faire.

Cette action de certains principes de la fleur du colchique m'a rappelé que, dans le Gâtinais, où le safran est cultivé sur une assez grande échelle, certaines personnes, particulièrement parmi les femmes et les enfants, ne peuvent se livrer à l'épluchage de la fleur de cette plante sans en éprouver des phénomènes d'intoxication spéciaux, qui se traduisent extérieurement par de l'enflure ou de la bouffissure. Comme notre colchique actif, la fleur du safran est alors aussi fraîche que possible, pour avoir son maximum de qualité. »

On sait que Pelletier et Caventou ont trouvé dans le colchique : un alcaloïde, la vératrine, une matière colorante jaune et un acide volatil.

— M. A.-W. Hofmann annonce à l'Académie que deux de ses élèves, MM. Tiemann et Haarmann, qui avaient découvert la vanilline dans les produits de réaction, en partant du suc du pin, viennent de créer une industrie, déjà assez florissante, et fondée sur cette découverte. Le suc d'un arbre de moyenne taille donne une quantité de vanilline dont la valeur actuelle est d'une centaine de francs : le bois n'est pas endommagé par l'extraction du suc. On sait que le *Moniteur scientifique* est le seul journal qui ait donné complet le mémoire dont parle M. Hofmann. — On le trouvera dans le numéro de juin de cette année, 390e livraison, page 577.

— Nouvelles conditions pour la production des effluves électriques; leur influence sur les réactions chimiques.

— Grâce à M. Dumas, qui a fait de l'Académie une grande succursale des sociétés d'agriculture, au lieu de laisser cette tâche à la Société nationale d'agriculture, dont ce serait bien mieux la mission, voici encore les *Comptes-rendus* remplis de communications sur le Phylloxera. — Ce numéro contient trois longues lettres des délégués de l'Académie, MM. Bal-

biani, Mouillefer, Maurice Girard. Plus beaucoup d'autres lettres de professeurs et autres, tels que MM. Beaume, Cauvy, Rommier, etc., etc. Vient ensuite tout ce que M. Dumas dit pour son compte.

Parmi les communications d'aujourd'hui, celle de M. Mouillefer est d'un grand intérêt, car il s'agit de l'essai qui a été fait d'un nouveau produit insecticide dont M. Dumas avait pressenti l'action favorable. Sans aucun doute, il faut faire la part du désir qu'un délégué de l'Académie peut avoir d'être agréable à M. Dumas, le président de la commission, mais ce n'est pas une raison non plus pour douter de ce qu'il annonce. Voici cette note :

« Je fonde le plus grand espoir sur l'emploi de vos produits, *de beaucoup les plus puissants de tous ceux qui ont été préconisés jusqu'ici.* Je compte spécialement sur les traitements d'hiver et de printemps; le sol étant alors plus humide et plus meuble, la diffusion du liquide et des vapeurs se fera bien plus facilement et d'une manière plus uniforme.

La dose de 80 centimètres cubes, par cep, de sulfocarbonate alcalin, à 45° Baumé, est sans doute une dose maxima; il y aura lieu de s'assurer si l'on peut l'abaisser sans inconvénient, comme je le pense.

Une nouvelle série d'expériences a été effectuée avec les deux sulfocarbonates de potassium et de sodium que vous m'aviez envoyés; maintenant il ne m'en reste plus; cette fois, une surface complète de 40 mètres carrés a été traitée. J'ai encore employé, par cep, 80 centimètres cubes, répartis dans cinq trous.

D'après votre recommandation, d'ailleurs, j'ai essayé l'aloès sur mes pots phylloxérés, mais, pas plus que le jus de tabac ou la décoction de *quassia amara*, cette substance n'a tué l'insecte (1).

M. Dumas, après avoir donné communication de cette lettre, qui justifie les espérances qu'il avait fondées sur les sulfocarbonates, indique un procédé de fabrication en grand des sulfocarbonates alcalins, et en particulier du sulfocarbonate de potassium.

Il n'est pas nécessaire de faire intervenir l'alcool dans cette préparation, comme on le prescrit généralement. M. Dumas s'est assuré que l'agitation suffit pour obtenir tous les sulfocarbonates alcalins, et, par exemple, le sulfocarbonate de potassium pur, en unissant directement, équivalent à équivalent, le sulfure de potassium dissous dans l'eau et le sulfure de carbone.

Dans l'usine que la Pharmacie centrale, dirigée par M. Dorvault, possède à Saint-Denis, M. Valenciennes a bien voulu s'occuper de cette préparation en grand. Il a obtenu directement, comme M. Dumas, et par la seule agitation, les solutions de sulfocarbonate de potassium marquant 40° Baumé, parfaitement exemptes de sulfure, qui ont servi aux dernières expériences de la Commission de Cognac.

On n'a donc pas besoin de l'intervention de l'alcool pour obtenir ces composés.

Mais la préparation du sulfure de potassium elle-même n'est pas exempte de difficultés. Des essais se poursuivent, à l'usine de Saint-Denis, pour la rendre plus économique et surtout plus facile, au moyen de l'intervention du sulfure de chaux.

— M. Dumas signale parmi la correspondance un opuscule de M. Baudrimont, professeur à Bordeaux : c'est une leçon sur le phylloxera conçue dans un excellent esprit et qui résume avec beaucoup de clarté la plupart des problèmes que soulève la question du phylloxera; — plus une autre brochure de M. F. Baudet (nous pensons que c'est Boudet) intitulée : *Projet de pharmacopée universelle*, ou *Codex medicamentarius universalis*. Cette pharmacopée, avons-nous lu quelque part, serait rédigée en latin. Ceci nous paraît bien ambitieux, et qui donc la lira, en France, parmi nos pharmaciens ? *Vanitas vanitatum !*

— Sur quelques minéraux de tungstène de Meymac (Corrèze). Quatrième Note de M. Ad. Carnot.

— Sur une transformation des équations de la mécanique céleste. Note de M. Allégret présentée par M. Puiseux.

— Des causes qui modifient la prise du plâtre. Nouveaux ciments à base de plâtre et de chaux ; par Ed. Landrin.

---

(1) Nous n'avons jamais dit que les amers tueraient le Phylloxera, mais qu'ils le feraient fuir. Dr Q.

— Action de la chaleur sur le phénylxylène ; par P. Barbier. — Voici la conclusion importante de cette Note : « Dans les réactions pyrogénées, l'anthracène peut être engendré non-seulement par la déshydrogénation progressive de la double molécule de toluène, mais encore par la réaction de la benzine sur le xylène.

— Sur un cas de décomposition de l'hydrate de chloral ; par M. Tanret.

— Sur le développement des vapeurs rouges pendant la cuisson des jus sucrés, en fabrique ; par M. J. Maumené. — Lorsqu'on fait bouillir 50 grammes de sucre, 100 d'eau et 2 d'azotate d'ammoniaque, on voit bientôt le liquide se colorer ; comme sous l'influence des acides à + 125 degrés, il se soulève en une masse bulleuse formée par des vapeurs mixtes presque entièrement condensables, douées d'une odeur cyanique, mais contenant du bioxyde d'azote, seul insoluble dans l'eau et facile à caractériser.

Ainsi, le sucre peut être la cause ou l'une des causes de formation des vapeurs rouges ; toutes les fois que les jus renferment de l'azotate d'ammoniaque (ils en renferment toujours quand ils renferment un azotate quelconque et un sel ammoniacal), leur altération est imminente. C'est bien certainement l'une des causes les plus actives de la coloration des masses cuites et de la mélassification — qu'on me pardonne ce mot (on pardonne tout à M. Maumené), dans les dernières périodes de la cuisson.

— Du rôle du gaz dans la coagulation du sang ; par MM. E. Mathieu et V. Urbain. — La coagulation du sang est due à la fibrine qui se trouve en dissolution dans le plasma et qui prend en masse par le repos ou s'isole par le battage, lorsque le liquide sanguin est retiré des vaisseaux.

Il résulte de nos observations que : 1° l'acide carbonique est l'agent de la coagulation spontanée du sang ; 2° pendant la vie, l'obstacle à cette coagulation réside dans les globules sanguins, ceux-ci ayant pour fonction spéciale de fixer non-seulement l'oxygène, mais encore l'acide carbonique contenu dans le sang. Comme conséquence, l'action coagulante de ce dernier gaz ne pourrait s'exercer dans les conditions physiologiques. Enfin, pour compléter cette démonstration et mettre, en quelque sorte, à l'épreuve la théorie expérimentale à laquelle nous avons été conduits, nous avons étudié les circonstances accessoires qui accélèrent ou retardent le phénomène, ainsi que les différents mécanismes qui président à la formation des caillots à l'air ou dans l'intérieur des vaisseaux.

— Synthèse de la purpurine ; par M. F. de Lalande. — M. F. de Lalande demande l'ouverture d'un pli cacheté qui a été déposé par lui le 29 juin 1874. Ce pli, ouvert en séance par M. le Secrétaire perpétuel, contient la Note suivante :

« Diverses raisons m'ont conduit à penser que la purpurine n'est pas la trioxyanthraquinone, ainsi qu'on l'admet généralement, et que l'atome d'oxygène en plus, par lequel elle diffère de l'alizarine, n'appartenant pas à un groupe hydroxyle, pourrait être introduit dans la molécule de l'alizarine par simple oxydation.

Dans cet ordre d'idées, j'ai soumis de l'alizarine, reconnue complétement exempte de purpurine, à l'action d'agents oxydants, dans des conditions diverses : j'ai été assez heureux pour obtenir ainsi la purpurine synthétique.

A 8 ou 10 parties d'acide sulfurique concentré on ajoute 1 partie d'alizarine desséchée et pulvérisée, et une partie d'acide arsénique desséché ou de bioxyde de manganèse ; on élève progressivement la température, vers 150 ou 160 degrés, jusqu'à ce qu'une goutte du mélange, projetée dans de l'eau contenant un peu de soude caustique, donne la coloration rouge de la purpurine. La masse est alors versée dans une grande quantité d'eau ; le précipité, épuisé par l'eau froide, puis dissous dans un volume suffisant de solution d'alun saturée à froid, laisse déposer, par addition d'un acide, d'abondants flocons de purpurine, qu'on achève de purifier par un nouveau traitement à l'alun, suivi d'une cristallisation dans l'eau surchauffée.

L'analyse a donné les résultats suivants :

	Matière.	Acide carbonique.	Eau.
	—	—	—
I.....	0gr.157	0gr.3765	0gr.051
II.....	0gr.2085	0gr.500	0gr.0615

ce qui correspond à la composition centésimale suivante :

	I	II	$C^{14}H^8O^5$ calculé.
Carbone	65.40	65.40	65.62
Hydrogène	3.60	3.28	3.13
Oxygène	.....	.....	31.25
			100.00

Les caractères du corps ne laissent aucun doute sur son identité avec la purpurine naturelle : mêmes colorations par les alcalis, solubilité dans les mêmes réactifs ; solution rouge couleur d'œillet et fluorescente dans l'alun ; mêmes nuances communiquées par teinture aux tissus mordancés et même solidité de ces nuances ; etc.

Le rendement en purpurine paraît assez élevé. La perte principale est due à la formation, surtout avec l'acide arsénique, d'une matière colorante soluble en jaune-brun dans l'eau et en rouge dans les alcalis, et teignant en jaune-orangé sale les mordants d'alumine. En étudiant l'action des divers oxydants et déterminant les meilleures conditions, j'espère arriver à une transformation presque intégrale de l'alizarine en purpurine. »

REVUE DES MÉTHODES D'ANALYSE DES PRODUITS INDUSTRIELS.

Par M. A.-Gabriel Pouchet.

Titrage et essai de l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique est livré au commerce dans trois états de concentration :

1° Acide sulfurique à 50-52 degrés. — Usité dans presque toutes les branches d'industrie ;

2° Acide à 60 degrés. — Servant plus spécialement à la fabrication des produits chimiques ;

3° Acide à 66 degrés. — Presque exclusivement réservé pour l'usage des laboratoires, de l'affinage, de la teinture et de l'épuration des huiles.

A un degré de concentration plus élevé (acide de Saxe, de Nordhausen), l'acide sulfurique est relativement peu employé dans l'industrie ; et, d'ailleurs, son mode d'essai et d'analyse est toujours le même.

Je ne parlerai ici que pour mémoire du dosage de l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte. Ce procédé analytique est trop connu et décrit dans tous les ouvrages les plus élémentaires pour qu'il soit nécessaire de s'y appesantir.

Le mode de dosage le plus usité industriellement consiste à évaluer la richesse de l'acide à essayer en SO^3,HO, c'est-à-dire en acide à 66° Baumé, au moyen d'une liqueur titrée de soude caustique ou de carbonate de soude.

On commence par prendre la densité aréométrique et la température de l'acide sulfurique. On convertit cette densité aréométrique en densité réelle au moyen de la table de Bineau, qui donne très-exactement la teneur en SO^3,HO et en SO^3 de l'acide sulfurique pur aux diverses densités aréométriques, et à la température de 15° centigrades.

Quand la température de l'acide sur lequel on opère se trouve être au-dessus ou au-dessous de 15 degrés, on la corrige en se conformant à la règle suivante :

Une augmentation de 21 degrés dans la température correspond à une diminution de 1 degré aréométrique, ce qui équivaut à ajouter au degré aréométrique observé 0.048 pour chaque degré au-dessus de 15 degrés, ou à l'en retrancher pour chaque degré au-dessous. On conçoit facilement que les titrages n'auraient plus aucune valeur, s'ils n'étaient pas tous exécutés dans les mêmes conditions de température.

La densité de l'acide à une température connue une fois déterminée, on en mesure bien exactement 50 centimètres cubes, que l'on verse dans une carafe jaugée à 1 litre. On attend, pour parfaire le volume, que l'élévation de température produite par le mélange de l'acide et de l'eau se soit dissipée, et que la solution ait repris la température ambiante. On prélève sur cette liqueur 10 centimètres cubes, qui représentent un poids d'acide qu'il est facile de cal-

culer d'après la densité donnée par la table et le volume employé. On y ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol et on titre avec la solution normale de soude caustique pour laquelle chaque degré alcalimétrique correspond à 0.01 de $SO^3.HO$.

Je vais prendre un exemple pour bien faire saisir la marche de l'opération :

Densité observée à l'aréomètre Baumé : 65.2; température : 18, ce qui correspond à : D 65.34 à 15. La table de Bineau donne 1.826 pour densité correspondante.

Pris 50 centimètres cubes, dont le poids est $P = VD = 50 \times 1.826 = 91^{gr}.300$.

Ces $91^{gr}.300$ sont étendus d'eau et amenés au volume de 1 litre. Sur ce litre, on prend 10 centimètres cubes représentant en poids $0^{gr}.913$ d'acide. Supposons qu'en effectuant la saturation, on ait employé 83.5 divisions alcalimétriques de la liqueur de soude caustique, comme 1 degré alcalimétrique $= 0.01\,SO^3,HO$, ces $83°.5 = 0.835\,SO^3,HO$, la proportion $\frac{0\,913}{100} = \frac{0.835}{x}$ donne la teneur en SO^3HO de l'acide essayé. Dans le cas qui nous occupe, cette teneur est de 91.45. Si on voulait avoir la teneur en SO^3, il faudrait, par un calcul tout aussi simple, convertir le chiffre de 91.45 en 74.€5, qui est celui de l'acide anhydre correspondant.

La quantité d'acide sulfurique pur contenu dans l'acide essayé une fois connue, on peut avoir intérêt à doser également certaines impuretés contenues dans tous les acides du commerce et qui sont inhérentes à leur mode de fabrication.

Ce sont d'abord, pour les acides de faible densité, 55 et au-dessous, l'acide sulfureux et les composés nitreux. L'acide à 60 et 66 ne contient pas d'acide azotique, à cause de la température à laquelle a dû s'effectuer sa concentration, température à laquelle l'acide azotique est infailliblement détruit en présence de SO^3 en excès. Je parle ici des acides commerciaux et non de ceux qui sortent des appareils Gay-Lussac.

Voyons d'abord comment on décèle ces impuretés :

1° On étend d'eau une certaine quantité de l'acide à essayer, on le verse dans un flacon renfermant du zinc pur et incomplétement fermé par un bouchon de liége sur lequel on applique une bande de papier imprégné d'acétate de plomb. S'il y a de l'acide sulfureux, il est réduit par l'hydrogène naissant et transformé en acide sulfhydrique qui noircira le papier de plomb.

2° On étend 1 partie d'acide d'au moins 20 parties d'eau, puis on y ajoute un mélange d'empois d'amidon et d'iodure de potassium. En présence de l'acide azoteux, s'il en existe dans la solution, l'iode mis en liberté colore l'amidon en bleu.

3° On met dans l'acide de petits fragments de sulfate de protoxyde de fer. S'ils s'entourent d'une auréole rouge ou simplement rosée, cela dénote à la fois la présence de l'acide azotique ou de l'acide hypoazotique.

DOSAGE DES COMPOSÉS NITREUX ET DE L'ACIDE SULFUREUX.

Les composés nitreux ne peuvent être dosés qu'en masse dans l'acide sulfurique commercial, à cause de leur faible proportion. Leur dosage permet d'opérer en même temps celui de l'acide sulfureux.

On introduit 100 centimètres cubes de l'acide à essayer dans un vase à saturation ; puis, au moyen d'une burette, on y ajoute peu à peu du caméléon normal (1) jusqu'à coloration rosée persistante. Cette opération a pour but de transformer les composés nitreux en acide nitrique et SO^2, s'il en existe en SO^3.

D'un autre côté, on verse dans un ballon, de 500 centimètres cubes de capacité, 10 centimètres cubes d'une solution de sulfate de protoxyde de fer contenant $0^{gr}.100$ de fer (2), puis

(1) La liqueur de caméléon normal est faite de telle sorte que 1 centimètre cube = 0.005 fer pur.

On la prépare en dissolvant $5^{gr}.64$ de permanganate de potasse dans 1 litre d'eau.

On vérifie le titre avec 1 gramme de fil de clavecin dissous dans HCl chimiquement pur.

(2) Pour préparer cette dissolution, on traite 10 grammes de fil de clavecin par 25 grammes d'acide sulfurique chimiquement pur étendu de 100 centimètres cubes d'eau, et quand la dissolution est complète, on ajoute assez d'eau pour que le volume total occupe 1 litre.

on y ajoute les 100 centimètres cubes d'acide précédemment traités; on lave le vase qui le contenait avec 100 centimètres cubes d'eau qu'on verse également dans le ballon. On porte le tout à l'ébullition. L'acide nitrique fait passer une partie du fer au maximum d'oxydation et se transforme lui-même en bioxyde d'azote qui se dégage :

$$AzO^5 + 6FeO = 3(Fe^2O^3) + AzO^2.$$

Après une demi-heure d'ébullition, on ajoute dans le ballon assez d'eau, qu'on a fait bouillir, au préalable, pour le remplir aux trois quarts, et on le laisse refroidir en le bouchant pour empêcher l'accès de l'air. Quand la liqueur est parfaitement froide, on y verse du caméléon normal jusqu'à production de la coloration rose, et on note la quantité de caméléon qu'il a fallu employer pour arriver à ce résultat.

On sait que les 10 centimètres cubes de FeO,SO^3 exigent 20 centimètres cubes de la solution de caméléon normal. Si, après l'action de l'acide, il ne faut plus que 11 centimètres cubes de caméléon, c'est que l'acide nitrique a oxydé une quantité de fer égale à 9 centimètres cubes (20-11) de caméléon, c'est-à-dire à 0.045 de fer.

D'après l'équation indiquée plus haut, on voit que 6 équivalents de $FeO = 216$ sont oxydés par 1 équivalent d'acide nitrique $= 54$. Les $0^{gr}.045$ de fer correspondront alors à $0^{gr}.0113$ d'acide nitrique.

(*Nota.* — Si la liqueur de sulfate de fer était longtemps exposée à l'air, elle pourrait s'altérer en s'oxydant, mais cette altération n'aurait aucun inconvénient si, lors de chaque essai, on déterminait directement ce qu'il faut de caméléon pour oxyder 10 centimètres cubes de cette solution.)

Quant à l'acide sulfureux, si on a intérêt à le doser, on en déduit la quantité en précipitant à l'état de sulfate de baryte l'acide sulfurique total existant dans la liqueur après le traitement par le caméléon qui a converti SO^2 en SO^3. En retranchant de ce poids d'acide sulfurique celui existant dans l'acide avant l'oxydation, la différence fait connaître la quantité d'acide sulfureux. On opère sur un volume de liqueur représentant environ 1 gramme de l'acide essayé.

L'acide sulfurique concentré ne dissout que 9 millièmes de SO^2, et la densité, qui était de 1.841, tombe à 1.827. Les acides plus étendus en dissolvent de plus fortes quantités, et leur densité augmente, au contraire, un peu. La variation minimum a lieu pour l'acide d'une densité de 1.540; il dissout 112 fois son volume de gaz, et sa densité n'augmente que d'une unité à la troisième décimale (Kolb. *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse,* 1872).

FER.

Il peut être nécessaire de doser la quantité de fer existant dans un acide sulfurique commercial. On y arrive à l'aide du procédé suivant:

On mesure 50 centimètres cubes d'acide sulfurique que l'on introduit dans une fiole de demi-litre. On étend d'environ 100 centimètres cubes d'eau. On sature par l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline, qui est indiquée par une coloration jaune de la liqueur. On acidifie faiblement avec de l'acide sulfurique parfaitement pur. Il est très-important pour la réussite de l'opération que la liqueur soit acide le plus faiblement possible. .

On ajoute dans la liqueur 25 centimètres cubes environ d'une solution aqueuse saturée d'acide sulfureux et on abandonne le tout au repos pendant une demi-heure.

On porte à l'ébullition pour chasser l'excès d'acide sulfureux, et quand toute odeur de ce gaz a disparu, on laisse refroidir en bouchant la fiole.

Quand la solution est parfaitement refroidie, on détermine le fer au moyen du caméléon normal.

(*Nota.* — Pour détruire les composés nitreux, il suffit de faire bouillir pendant quelque temps la liqueur après l'avoir sursaturée par l'ammoniaque. En présence du sulfate d'ammoniaque, les composés nitreux sont détruits et il se dégage de l'azote.)

Les autres impuretés que peut contenir l'acide sulfurique sont rarement dosées.

Le plomb, que l'on reconnaît à la coloration noire que produit une addition d'hydrogène sulfuré dans l'acide étendu, peut se doser à l'état de sulfate en ajoutant à 100 centimètres

cubes d'acide 8 à 900 d'eau alcoolisée. On recueille et pèse le précipité dont le poids fait connaître celui du plomb.

La chaux se reconnaît et peut se doser au moyen de l'oxalate d'ammoniaque.

L'arsenic se reconnaît et se dose approximativement au moyen de l'appareil de Marsh, en comparant l'intensité des taches obtenues avec un volume connu d'acide impur à celles produites par une solution contenant un poids donné d'arsenic.

Enfin, dans quelques acides, il se forme, quand on les étend d'une grande quantité d'eau, un dépôt brun-rouge indiquant la présence du sélénium.

Mais on a bien rarement intérêt à doser ces derniers corps.

En terminant cet article, je crois devoir donner pour le titrage de l'acide sulfurique employé dans les Gay-Lussac, pour absorber l'excès de vapeurs nitreuses et d'acide nitrique, un procédé de dosage puisé dans le savant et consciencieux travail de M. Kolb (*Bulletin de la Société industrielle* de Mulhouse, juillet et août 1872, p. 209).

Le docteur Winkler, et après lui Pelletier, ont reconnu que le bioxyde d'azote est à peu près insoluble dans l'acide sulfurique et qu'il ne forme avec lui aucune combinaison définie.

Celui des oxydes d'azote, en dehors de l'acide azotique que l'acide sulfurique retient en dissolution d'une façon appréciable, est l'acide azoteux. C'est aussi celui qui modifie le plus la densité de l'acide, bien qu'industriellement il n'y ait pas lieu de tenir compte de cette modification, au moins pour les acides livrés au commerce.

Quant à l'acide azotique, il ne forme avec l'acide sulfurique que de simples mélanges sans combinaison ni décomposition.

Dans l'acide qui sert pour les colonnes Gay-Lussac, cette proportion d'acide azoteux peut devenir assez considérable pour qu'il soit intéressant d'en connaître la quantité. La méthode suivante, due à M. Kolb, permet d'arriver à ce résultat.

Le dosage de l'acide azoteux se fait au moyen d'une dissolution titrée de permanganate de potasse. La réaction est la suivante :

$$2\,(KO, Mn^2O^7) + 6\,(SO^3) + 5\,(AzO^3) = 2\,KO, SO^3) + 4\,(MnO, SO^3) + 5\,(AzO^5).$$

Donc, 1 gramme de permanganate pur et sec correspond à $0^{gr}.600$ AzO^3 et les convertit en $0^{gr}.850$ AzO^5.

Je ferai remarquer que pour le dosage de l'acide azoteux il ne faut pas verser goutte à goutte avec la burette la liqueur de permanganate dans la dissolution d'acide azoteux, mais faire le contraire, c'est-à-dire décolorer un volume connu de liqueur manganique, en y faisant tomber goutte à goutte l'acide à essayer introduit dans une burette. Dans ces conditions, l'acide azoteux s'oxyde immédiatement et intégralement aux dépens du permanganate.

On sait que l'acide azotique étendu et froid n'a aucune action sur le permanganate de potasse.

On opère sur $0^{gr}.500$ de permanganate en dissolution, et le volume d'acide employé pour la décoloration fait connaître la quantité d'acide azoteux.

Dans la liqueur on ajoute un volume connu de la dissolution normale de fer préparée, comme je l'ai indiqué plus haut, et on porte à l'ébullition pour chasser AzO^3. On étend d'eau bouillie, on bouche la fiole, et, après complet refroidissement, on titre avec la solution normale de permanganate. On obtient ainsi un chiffre d'acide azotique dont il faut retrancher celui fourni par l'essai précédent pour l'acide azoteux et que l'on aura calculé en acide azotique. La différence donne la quantité réelle d'acide azotique existant dans le volume de liqueur employé en premier lieu pour décolorer les $0^{gr}.500$ de permanganate. Une simple proportion permet ensuite d'évaluer la quantité pour 100 des acides azoteux et azotique.

Supposons, par exemple, qu'il ait fallu employer 10^{cc} de l'acide à essayer pour décolorer les $0^{gr}.500$ de permanganate. D'après l'équation établie plus haut, ces 10^{cc} contiennent $0^{gr}.300$ de AzO^3.

Si, en second lieu, on a trouvé après l'essai, au moyen de la solution normale de fer, que les mêmes 10^{cc} d'acide contenaient $0^{gr}.572$ de AzO^5, il faudra de cette quantité retrancher

0gr.425, équivalent en AzO^5 des 0gr.300 de AzO^3. Il restera 0.147 de AzO^5 pour les 10cc d'acide essayé. Soit en ramenant à 100 parties :

Acide azoteux	3.00
Acide azotique	1.47

Ce mode d'opérer donne des résultats très-nets et très-exacts.

Ainsi que je l'ai dit plus haut, la solubilité de AzO^2 dans l'acide sulfurique est tellement faible que, lors même que l'acide en serait saturé, la présence de ce corps n'altérerait les résultats que d'une manière insignifiante. On pourrait, à la rigueur, obvier à cet inconvénient en faisant un second titre au permanganate après avoir fait barboter de l'air sec dans le liquide, de manière à transformer AzO^2 en AzO^5. C'est par une oxydation de cette nature que, dans les colonnes de Gay-Lussac, l'acide sulfurique qui imprègne les fragments de coke se charge de produits nitreux.

DE L'OUTREMER.

Par M. B. Unger, à Hanovre.

Le présent travail se rattache au Mémoire, sur le même sujet, publié par les *Comptes-rendus de la Société chimique allemande*, et reproduit, d'après ce recueil, par le *Journal polytechnique* de Dingler (1). Depuis ce temps, la quantité des matériaux pour l'étude de cette question s'est beaucoup accrue. De nouvelles expériences, que j'ai faites durant cet intervalle, m'ont démontré la nécessité de remplacer les anciens dosages par des analyses nouvelles et plus précises. De nouvelles observations sont venues s'ajouter aux précédentes ; et le nombre de mes expériences qui, lors de ma première communication, était de soixante et onze, s'est élevé depuis à deux cent vingt-neuf. Je ferai accompagner, entre parenthèses, de leurs numéros d'ordre celles de ces expériences qui se présenteront ici, et de cette indication chronologique résultera plus d'un éclaircissement.

Il y a un an, l'état de la question était le suivant. J'avais annoncé que j'avais démontré dans l'outremer une certaine quantité d'azote. M. le professeur Rammelsberg, — envers lequel je me sens obligé à la plus vive reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il suivait mes travaux, appelait mon attention sur les points douteux et soulevait des questions très importantes pour l'ensemble du sujet, — M. le professeur Rammelsberg m'informa, au contraire, que ni lui ni M. Morgan, à Giessen, n'avaient trouvé d'azote par le moyen que j'avais indiqué. Je répétai enfin moi-même ma propre expérience et n'ai pu, non plus, obtenir d'azote. Je résolus alors de chercher la solution du problème par une voie différente.

Dans ce qui suit, je traite d'abord de la constitution de l'outremer ; je passe ensuite à son mode de formation et je finis par quelques considérations sur sa coloration.

Un certain nombre d'expériences sont ajoutées en note, à la fin de ce travail, à titre de pièces justificatives. Intercalées à leur place, elles en auraient trop compliqué la marche, déjà assez irrégulière. Ces expériences seront numérotées d'une manière spéciale pour les distinguer des expériences ordinaires.

I. — Composition de l'outremer.

Un bel outremer de fabrique, d'une couleur intense, fut lavé et calciné, ce qui lui enleva un peu de soufre libre qu'on pouvait aussi voir déposé à sa surface. Lorsqu'on le débarrassa de ce soufre, au moyen du sulfure de carbone, l'outremer conserva sa belle couleur bleu rougeâtre ; mais, après la calcination, il perdit cette nuance sans que son poids en fût changé.

Si l'outremer était composé de soude, d'alumine et de silice, l'analyse aurait donné (Expérience I, p. 965) :

---

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCVI, p. 371.

Na^2O	18.72
Al^2O^3	25.34
SiO^2	42.59
S	10.94
Fe^2O^3	0.62
$BaSO^4$	1.61
	99.82

c'est-à-dire que le soufre aurait existé à l'état libre.

Or, cela est impossible, car il n'a pas été extrait par le sulfure de carbone et n'a pas davantage été séparé par la chaleur rouge.

Examinons maintenant toutes les combinaisons possibles à l'état desquelles le soufre pourrait exister dans l'outremer; cet examen est, pour nous, de la plus haute importance.

Le sodium, le soufre et l'oxygène de la soude de l'outremer sont dans la proportion de 8 : 9 : 8. Il se présente deux hypothèses dont aucune ne doit être rejetée trop à la légère. La première est celle des combinaisons 7 Na^2S et $Na^2S^2O^8$, dont la première seule est connue, et l'autre serait à considérer comme du perdithionate de soude. La seconde hypothèse, c'est que l'aluminium se trouverait dans l'outremer non à l'état d'alumine, mais à l'état de sous-oxyde d'aluminium. Il resterait ainsi disponible 4.5 d'oxygène, c'est-à-dire à peu près autant qu'il y en a dans la soude, et de la proportion de l'oxygène se déduirait approximativement la formule Na^2SO^2; ce serait de l'hyposulfite de soude avec double dose de soude, lequel, que je sache, n'a pas non plus été observé. L'acide devrait alors être considéré comme combiné à la soude et non à l'alumine ou au sous-oxyde d'aluminium, car c'est la base la plus forte qui, pendant la calcination, aurait attiré l'acide.

Cependant, les réactions suivantes rendent ces hypothèses inadmissibles. Le sulfure de sodium et les composés où il entre sont, en général, très-peu stables et sont oxydés même par l'oxygène de l'air; ainsi l'une de ses combinaisons les plus fortes, celle du sulfure de sodium avec le pentasulfure d'antimoine, — le sel de Schlippe, — s'altère lentement à l'air, même lorsqu'elle est anhydre.

Avec l'outremer, rien de pareil n'a lieu; il est, au contraire, très-stable et sa facile décomposition par les acides étendus est sans doute une exception, car dans les acides concentrés, par exemple dans l'acide sulfurique anglais ou l'acide phosphorique sirupeux, il conserve tout son aspect. Affranchi des sels alcalins par le lavage, il supporte, sans éprouver aucun changement, une chaleur rouge forte et prolongée, au contact de l'air; et pour le détruire complétement, dans le but, par exemple, d'en doser le soufre, il est nécessaire de le fondre pendant longtemps avec un mélange de nitre et d'alcali du commerce. La manière dont il se comporte avec le nitre seul est des plus intéressantes. Lorsqu'on calcine un mélange intime d'outremer avec la moitié de son poids d'azotate de soude, un peu de bleu est détruit; si on le calcine seulement avec le tiers de son poids du même sel, il prend une faible teinte verdâtre, mais sa couleur ne perd rien de son intensité. Si, après cette calcination, on lessive avec de l'eau et que l'on filtre, la liqueur ne se colore pas par le sulfate de fer et l'acide sulfurique, par lesquels on la traite pour avoir la preuve que le nitre a été complétement détruit (171).

L'outremer résiste d'une manière remarquable à l'action du chlorate de potasse. Il peut être calciné avec un poids de ce sel égal au sien sans en subir la moindre altération. Dans une analyse, cependant, on a trouvé que le treizième du soufre avait formé du sulfate alcalin (86).

Un fait des plus singuliers, c'est que lorsqu'on calcine un mélange de poids égaux d'outremer, de chlorate de potasse et de carbonate de soude, on obtient une masse hépatique ayant la couleur rouge du colcothar (Expérience II, p. 966). Il est évident que, dans cette réaction, le chlorate de potasse perd d'abord son oxygène, qui s'échappe à l'état libre, et que le carbonate de soude agit ensuite comme s'il était seul.

Dans une expérience, dans laquelle on avait opéré avec des matières pesées, on trouva, dans le produit de sa calcination, les 69.5 pour 100 du soufre de l'outremer transformés en

sulfure de sodium. Peut-on admettre que ce sel, maintenant facilement soluble dans l'eau existait avant à l'état insoluble?

Par l'outremer d'argent, dont il sera question dans la suite, et dans lequel le sodium est remplacé par l'argent, il est bien évident que le sulfure de sodium ne constitue aucun des éléments de l'outremer; car l'outremer d'argent, dont la couleur est verte, est, comme l'outremer ordinaire, facilement décomposé par les acides étendus, et forme alors une masse noire par suite de la présence de sulfure d'argent. Si ce corps contenait du sulfure d'argent dès l'origine, il ne serait probablement pas vert, mais noir.

Maintenant, le sulfure de sodium n'étant pas un élément constituant de l'outremer, ainsi que cela est hors de doute, peut-on admettre dans celui-ci l'existence d'un acide du soufre? Évidemment non; car si un tel acide se rencontrait dans l'outremer, en quantité sensible, ce ne pourrait être qu'un acide dans lequel le soufre serait aussi prépondérant que dans l'acide dithionique. Mais quand on sait avec quelle violence un mélange de chlorate de potasse et d'hyposulfite de soude détone lorsqu'on le chauffe, il est tout à fait impossible d'admettre qu'une addition modérée de silicates puisse complétement détruire la réaction. Préférons donc le vraisemblable à ce qui ne l'est pas, et disons que l'*outremer ne contient ni sulfure de sodium, ni un oxacide du soufre.*

Cet énoncé a une grande importance à plus d'un point de vue; car non-seulement il fournit une preuve que l'outremer renferme de l'azote, — ce qui sera démontré encore d'une autre manière, — mais il indique de plus, ce qui est important, quelle quantité il en contient. En effet, si le soufre ne se trouve dans l'outremer ni à l'état libre, ni à l'état de sulfure de sodium, ni à l'état d'un acide du soufre, comme il n'existe pas de combinaison du soufre avec les oxydes, il faut que l'équivalent du soufre soit autre chose que de l'oxygène; et, comme l'absence de tout autre générateur de sel peut être démontrée expérimentalement, cet équivalent ne peut être que de l'azote; ou bien encore, les centièmes de perte qui expriment combien la combinaison oxygénée correspondante à la combinaison sulfurée contiendrait d'oxygène, sont de l'azote.

Je vais montrer maintenant par quel moyen la présence d'azote peut être démontrée. Sous forme d'ammoniaque, on ne l'obtient pas ou on n'en obtient que des traces, et, sous ce rapport, je voudrais appeler l'attention des chercheurs futurs sur l'expérience avec le chlorate et les carbonates alcalins; car, en dissolvant la fritte, on percevait une odeur faible, mais distincte, d'ammoniaque.

On a cherché, également en vain, d'obtenir l'azote sous forme d'une combinaison avec le cyanogène ou d'une combinaison qui donne de l azote par l'acide sulfurique. Mais on pouvait présumer qu'on arriverait au but par l'étude d'une réaction très-précise sur le corps qui produit l'outremer.

Lorsqu'une certaine substance, qui par un traitement convenable peut donner de l'outremer, est chauffée avec du sel ammoniac, il se forme toujours de l'outremer. Comme le sel ammoniac ne contient pas d'oxygène, la formation d'outremer doit résulter ou de l'action réductrice de l'hydrogène, ou bien d'une absorption d'azote. Je vais citer, à ce sujet, tout ce qui peut être dit ici provisoirement sur cette substance qui produit l'outremer et sur son mode d'obtention.

Je connais principalement deux moyens pour l'obtenir. L'un consiste à calciner, dans certaines proportions, de la soude, de l'alumine et de la silice avec de l'hyposulfite de soude; on lave, on sèche, et on obtient la matière; mais elle est mélangée avec beaucoup de silicate étranger. Le second moyen est de fondre, à une forte chaleur rouge et, autant que possible, à l'abri de l'air, un mélange d'outremer du commerce avec le même sel de soude. En lessivant la masse et desséchant, on obtient une poudre à peine colorée par un peu d'oxyde de fer qui, chauffée avec du sel ammoniac, redevient aussi bleue que l'outremer employé (1). C'est, sans nul doute, au sel ammoniac qu'est due la formation du corps bleu au moyen d'un corps incolore.

(1) L'outremer blanc de Ritter (par calcination d'alumine, de sel de Glauber et de charbon, lavage et séchage) contient un peu de ce corps qui produit l'outremer et que, dans la suite, nous appellerons *corps B.*

On trouva donc, par cette expérience (pièce III, p. 966), que le chlore et l'azote sont fixés, tandis que les trois quarts de l'hydrogène forment de l'eau et un quart s'échappe à l'état libre.

En l'examinant avec attention, on reconnaît, souvent même à l'œil nu, que l'outremer, et même l'outremer calciné, est formé d'un mélange de particules bleues et blanches, dont les dernières ne peuvent évidemment pas être du soufre. On chercherait vainement à les séparer mécaniquement, car leurs poids spécifiques sont presque les mêmes. Comme j'aurais à les nommer souvent, il sera plus simple de désigner, dès maintenant, le corps bleu par le nom que je lui aurais donné plus tard, c'est-à-dire par *ultramarinate de soude*, et le corps blanc par *le silicate* ou *les silicates*. Les deux corps doivent être étudiés ensemble, car l'invraisemblance de la composition de l'un suffirait pour démontrer l'invraisemblance de l'autre.

Le procédé de préparation de l'outremer consiste essentiellement, comme on sait, à calciner ensemble du carbonate de soude, du kaolin et du soufre.

Par la calcination avec le carbonate de soude, le soufre fournit un hépar sur lequel nous reviendrons avec plus de détails lorsqu'il sera question de la formation de l'outremer. Le soufre par lui-même n'agit pas sur le kaolin, qui peut être séparé inaltéré par la distillation ; le carbonate de soude, au contraire, réagit sur ce corps, et, si la transformation en ultramarinate de soude n'était pas complète, il se formerait, à côté de ce dernier, des produits de double décomposition des deux corps. Le kaolin, en le supposant pur, correspond à la formule $H^2Al^2(SiO^4)^2$ ou $Al^2O^3.2SiO^2HO$. Si l'on calcine un tel kaolin avec du carbonate de soude en excès (Expérience IV, p. 968), l'acide carbonique chassé donnera la quantité de soude qui s'était combinée avec lui. Dans cette opération, 100 parties de kaolin laissent dégager facilement 45 parties d'acide carbonique ; mais, si la calcination est prolongée pendant plusieurs heures, il se dégage encore longtemps du gaz, quoique en quantités moindres.

On voit par là que certaines combinaisons se forment rapidement et se modifient ensuite davantage par fixation lente de plus grandes quantités de soude. Si, par une calcination prolongée, il s'est formé à peu près $Na^2Al^2O^4 + 2NaSiO^3$, en lessivant la masse, on trouve que la partie insoluble est formée par la combinaison connue $Na^2Al^2(SiO^4)^2$ (1), tandis que des sels très-fortement basiques sont entrés en dissolution. Si l'on mélangeait le composé $Na^2Al^2(SiO^4)^2$ avec du soufre, et si l'on calcinait convenablement, de manière à produire de l'outremer, une analyse du produit de calcination y démontrerait de nouveau la composition en poids de ce même composé. La lazulite, dont on fait l'outremer naturel, est dans ce cas, et c'est pourquoi les minéralogistes la rangent parmi les silicates de la formule du composé $Na^2Al^2(SiO^4)^2$.

En supposant que le fabricant opère avec ce composé, en y ajoutant en outre du carbonate de soude, le chimiste retrouverait encore, dans l'outremer lavé, la constitution $Na^2Al^2(SiO^4)^2$, car ce corps reste après le lavage ; mais cela n'aura lieu, bien entendu, que pour le silicate qui a échappé à la transformation en ultramarinate de soude. Quant à savoir si, dans ces circonstances, il se forme bien de l'outremer, bien que le fabricant procède autrement, nous verrons plus loin qu'il en est ainsi.

Pour ce qui concerne l'analyse de l'outremer, l'expérience (Expérience I, p. 965), a donné :

	Outremer trouvé	=	Ultramarinate de soude $Al^2SiS^2Az^2O^4Na^2$ (2)	+	Néphéline $Na^2Al^2Si^2O^8$	+	Reste (approché) $Na^2O.6SiO^2$	+	Impuretés Fe^2O^3 + $BaSO^4$
Na.....	13.89		7.86		3.48		2.55		....
Al.....	13.51		9.37		4.14		....		....
Si.....	20.61		5.13		4.53		10.95		....
S.....	10.94		10.94		....		.....		....
Fe^2O^3...	0.62		Az 4.79		....		.....		....
$BaSO^4$...	1.61		O 10.94		9.67		12.57		....
Perte....	38.82		.....		....		.....		2.23
	100.00	=	49.03	+	21.82	+	26.07	+	2.23

(1) La *néphéline* des minéralogistes ($Al^2O^3.SiO^2 + NaOSiO^2$), dans laquelle une petite portion de sodium est remplacée par du potassium.

(2) $NaO.Al^2SiS^2Az^2O^3$.

En établissant la formule de l'ultramarinate de soude, j'ai obéi aux considérations suivantes :

I. — Le soufre total appartient à ce corps et non aux silicates; cela est évident Il n'y a pas eu production, par une partie de ce soufre, de sulfate d'alumine basique; c'est ce qu'on peut démontrer par l'ébullition avec une solution de soude qui reste libre d'acide sulfurique.

II. — Si l'outremer ne renferme pas de soufre ni à l'état de sulfure de sodium ni à l'état de sel d'un acide du soufre, ce que l'on ne saurait guère contester, il faut qu'il contienne une quantité équivalente d'azote. Car si la perte de 38.82 pour 100 n'était que de l'oxygène, il y en aurait juste assez pour la soude, l'alumine et la silice, et le soufre serait à l'état libre. En d'autres termes, si les 10.94 pour 100 de soufre étaient combinés, par exemple, avec 6.24 pour 100 d'aluminium à l'état de Al^2S^3, les 5.47 pour 100 d'oxygène, qui sont nécessaires pour former de l'alumine avec cet aluminium, n'existeraient pas ; et comme ils sont compris dans les 38.82 pour 100 de perte, il faut que cette partie de la perte se rapporte à un corps autre que l'oxygène, et qui, à défaut de tous ceux qu'on a considérés, ne peut être que de l'azote. Mais aux 10.94 pour 100 de soufre (ou aux 5.47 pour 100 d'oxygène), correspondent 4.79 pour 100 d'azote; nous attribuons donc cette quantité à l'ultramarinate de soude.

III. — Il n'y a pas 2 atomes d'aluminium pour former une combinaison avec le soufre, il en manquerait 5.23 pour 100 du métal. L'hypothèse de 1 atome n'est pas arbitraire, car nous devons donner la préférence aux rapports plus simples tant qu'il n'y a pas de raison pour des rapports plus compliqués; ce n'est que lorsque les rapports simples ne suffisent pas pour expliquer les faits qu'on doit en chercher d'autres.

IV. — Le silicium est disponible en quantité deux fois plus grande que le soufre. Si nous en prenions la moitié pour l'ultramarinate de soude, il en resterait encore assez, pour le silicate, pour former une combinaison pas trop basique et, par suite, pas trop invraisemblable. Mais, du mode de formation de l'outremer, il résulte, ainsi que nous le verrons plus loin, que le rapport de l'aluminium au silicium est de 2 Al : Si.

Par l'expérience IV, p. 968, nous voyons que par la calcination de 1 molécule d'alumine et 2 molécules de silice avec une quantité de carbonate de soude supérieure à celle qui peut être décomposée, il se forme des corps qui se rapprochent d'autant plus de la composition $Na^2Al^2O^4$ et Na^2SiO^3, que l'action de la chaleur est plus prolongée et plus intense. Mais sous l'influence de l'eau, ces corps se combinent à l'état de $Na^2Al^2(SiO^4)^2$, composé que, pour plus de brièveté, nous appellerons *néphéline*; en même temps, de la soude entre en dissolution avec fixation d'un peu de silice et d'une quantité moindre d'alumine. Bien que de mes expériences il ne résulte pas que le premier produit de la réaction, pendant la calcination, soit de la néphéline, celle-ci doit nécessairement exister dans l'outremer lessivé, car les proportions des matières employées pour la préparation sont telles, comme on le verra plus loin, que la néphéline doit se former au moins pendant le lessivage, en supposant qu'une partie des matières employées ait échappé à la transformation en ultramarinate de soude. Comme presque toute l'alumine reste dans la néphéline, nous devons la prendre pour terme de comparaison dans nos calculs. Ce qui resterait encore de silicium appartiendrait, dans le cas présent, à un sel de soude acide, — hypothèse qui convient aux outremers des fabriques, parce que ces derniers, en raison du mode de leur préparation, ajoutent plus de silice que ne le ferait le chimiste qui en produirait pour ses recherches.

Les outremers préparés par moi-même renferment une dose beaucoup plus faible de silicate acide de soude.

V. — Une partie du sodium appartient aussi à l'outremer, ainsi que cela résulte d'expériences qui seront citées dans la suite ; ces expériences se rapportent à un composé très-instructif, l'outremer d'argent, dont je vais exposer ici les propriétés les plus importantes.

Outremer d'argent (Expérience V, p. 969). — Lorsqu'on fait digérer longtemps de l'outremer avec une solution de nitrate d'argent, il devient vert ; si on n'a employé qu'une petite quantité de ce sel et qu'on n'ait pas chauffé, l'eau ne renferme que du nitrate de soude et la couleur bleue de l'outremer ne s'est pas sensiblement altérée. Une digestion prolongée avec un excès de nitrate d'argent au bain-marie lui donne la couleur verte de l'*outremer vert du commerce*. Si

on le chauffe vers le rouge, sa coloration disparaît, mais son poids ne change pas; dans cet état, il est décomposé par un acide, devient noir par suite du sulfure de sodium et peut, par la calcination avec du nitrate de soude, être ramené à l'état d'outremer ordinaire.

Comme la composition de l'outremer ordinaire est connue, et que l'outremer d'argent est formé par l'échange du sodium contre l'argent, en déterminant le poids de ce dernier métal, on trouve la composition suivante :

Outremer d'argent =		$Al^2 Si S^2 Az^2 O^4 Ag^2$	+	$Ag^2 Al^2 Si^2 O^8$	+	$Na^2 Al^2 Si^2 O^8$	+	$Na^2 O . 6 Si O^2$	+	$Fe^2 O^3$	+	$Ba S O^4$
Na.....	3.55	.....		....		1.65		1.90		....		
Ag	32.08	27.61		4.47		....		....		....		
Al.....	10.10	7.00		1.13		1.97		....		....		
Si.....	15.40	3.84		1.24		2.16		8.16		....		
S.....	8.18	8.18		....		....		....		....		
Fe^2O^3...	0.46	Az 3.58		....		....		....		....		
$BaSO^4$...	1.20	O 8.18		2.65		4.60		9.36		....		
Perte....	29.03	....		....		....		....		....		1.66
	100.00	= 58.39	+	9.49	+	10.38	+	19.42	+			1.66

Cette composition correspond à celle qu'on a trouvée pour l'outremer ordinaire.

Comme il n'y avait plus ici d'ultramarinate de soude, on a fait entrer, à sa place, d'abord l'ultramarinate d'argent; ensuite le silicate, dans lequel le sodium est également remplacé par l'argent; puis le silicate non altéré, et enfin le reste qui se rapproche beaucoup de la formule de l'hexasilicate (peut-être une portion de ce reste s'est-elle aussi décomposée; dans ce cas, il faudrait compter un peu moins de néphéline d'argent).

Ici je dois faire remarquer que, comme l'ultramarinate de soude, le silicate échange aussi les bases; mais il le fait moins rapidement et met, par suite, beaucoup plus de temps à se décomposer; je ne saurais même dire s'il se décompose complétement. Le mode de formation de ce corps met hors de doute qu'il renferme un sel coloré de l'argent, et que c'est un sel d'un acide oxygéné.

La quantité de sodium à attribuer à l'ultramarinate doit être choisie de telle sorte qu'il reste un degré suffisant de probabilité pour les silicates qui résultent de cette composition et c'est précisément ce qui a lieu, ainsi que nous l'avons montré en parlant du silicium. Si dans l'avenir quelque circonstance venait à démontrer qu'un rapport plus compliqué convient mieux, il sera toujours temps de réparer l'erreur.

VI. — En dernier lieu, nous avons à considérer l'oxygène. Au moins pour ce qui concerne la réduction de l'ultramarinate de soude, je n'ai pu constater, d'une manière positive, qu'une partie d'oxygène fût réduite par l'hydrogène, comme on l'a soutenu. Avec des outremers de provenances diverses, j'ai obtenu, en vérité, par la calcination dans l'hydrogène, des pertes de poids très-inégales : dans un cas, en présence d'oxyde de fer et probablement aussi d'un peu de gypse, la perte était de 1.47 pour 100; dans un autre cas, où l'outremer contenait de l'oxyde de fer et beaucoup de silicate de fer, elle s'élève jusqu'à 3.35 pour 100. Mais cette perte n'augmenta pas par une seconde opération, de sorte que l'ultramarinate de soude n'est pas réduit par l'hydrogène, et cela d'autant moins que par le traitement la couleur bleue ne disparaît point. Si, en présence de silicate de fer, la couleur penchait au vert et le corps dégageait une odeur d'hydrogène sulfuré, cela tenait à l'emploi d'outremers silicatés.

Pour faire connaître, par de nombreux exemples, la règle et les exceptions, je citerai les analyses de deux autres outremers de provenance différente, après les avoir fait précéder de quelques remarques. J'ai calciné les deux outremers avec du sel ammoniac, puis bouilli avec une solution d'iode dans l'iodure de potassium et enfin lavé. Comme, par la calcination avec le sel ammoniac, une partie du fer se sépara, je crus tout d'abord que l'opération avait enlevé le fer; mais la seconde analyse me montra qu'il ne pouvait s'être volatilisé que peu de chlorure.

Le traitement par l'iode n'avait changé en rien l'outremer; mais le lavage éloigna un peu de chlorure de sodium qui avait été produit par l'action du sel ammoniac sur le silicate, et dont le sodium aurait évidemment dû être compté comme appartenant à l'outremer primitif.

Enfin, j'ai remarqué plus tard que le résidu laissé par la silice traitée par une solution alcaline étendue, n'est pas toujours du kaolin non décomposé, mais un silicate acide; ainsi, par exemple, le résidu de la décomposition de l'outremer par un acide étendu contenait, d'après l'analyse, l'aluminium et le silicium dans le rapport de **1 : 2** atomes, mais ici on peut se demander si l'accumulation d'azote dans ce résidu n'a pas été une cause d'erreur. Selon moi, cependant, les erreurs mentionnées ne sont pas assez considérables pour qu'on puisse contester l'exactitude des nombres suivants :

Outremer (1)	=	Ultramarinate de soude $Al^2Si S^2Az^2O^4Na^2$	+	Néphéline $Na^2Al^2Si^2O^8$	+	Reste (approché) $Na^2O.4\,SiO^2$	+	Kaolin.
Na..... 15.14		8.94		2.53		3.67		....
Al..... 13.66		10.65		3.01		....		....
Si..... 18.95		5.38		3.30		9.82		....
S..... 12.44		12.44		....		....		....
Kaolin... 2.45		Az 5.44		....		....		....
Perte.... 37.36		O 12.44		7.03		11.75		2.45
100.00	=	55.29	+	15.87	+	25.24	+	2.45

Outremer (38)	=	Ultramarinate de soude $Al^2Si S^2Az^2O^4Na^2$	+	Néphéline $Na^2Al^2Si^2O^8$	+	Reste (approché) $Na^2O.9\,SiO^2$	+	Étrangers.
Na..... 13.14		8.45		2.85		1.84		....
Al..... 13.46		10.07		3.39		....		....
Si..... 18.99		5.51		3.71		9.77		....
S..... 11.76		11.76		....		....		....
Fe^2O^3... 0.51		Az 5.15		....		....		....
CaO..... 0.53		O 11.76		7.92		11.06		....
Kaolin... 5.74		.....		....		.....		....
Perte.... 35.87		.....		....		.....		6.78
100.00	=	52.70	+	17 87	+	22.67	+	6.78

Dans les trois outremers examinés jusqu'ici, le rapport de l'aluminium au silicium est approximativement **2 : 2.9, 2 : 2.6** atomes; ils sont tous mélangés d'un silicate de soude plus ou moins acide. Je vais maintenant, pour les comparer avec les précédents, donner la composition de deux autres outremers de ma propre fabrication, dans lesquels le rapport de l'alumininium au silicium est de **1 : 1** atome et dans lesquels, par suite, le silicate de soude est presque neutre.

Outremer (37)	=	$Al^2Si S^2Az^2O^4Na^2$	+	$Na^2Al^2Si^2O^8$	+	Na^2SiO^3 (approximativement).
Na..... 16.91		3.01		11.91		1.99
Al..... 17.78		3.59		14.19		....
Si..... 18.90		1.98		15.54		1.38
S..... 4.19		4.19		.....		....
....		Az 1.83		.....		....
Perte... 42.22		O 4.20		33.14		2.16
100.00	=	18.80	+	74.78	+	5.53

Outremer (1)	=	$Al^2Si S^2Az^2O^4Na^2$	+	$Na^2Al^2Si^2O^8$	+	Na^2SiO^3 (approximativement)	+	Étrangers.
Na..... 17.90		4.89		8.92		4.09		....
Al..... 16.46		5.83		10.63		....		....
Si..... 17.32		3.19		11.27		2.86		....
S..... 6.81		6.81		.....		....		....
Fe^2O^3..... 0.97		Az 2.98		.....		....		....
CaO . Cu O		O 6.81		24.83		4.45		....
Perte..... 40.54		....		.....		....		0.97
100.00	=	30.51	+	55.65	+	11.40	+	0.97

Relativement à la composition de l'outremer, j'ai à mentionner encore un fait qui doit fixer l'attention d'une manière toute particulière : c'est celui de l'apparition du sulfure d'hy-

(1) Expérience VI, p. 971.

drogène dans la décomposition de l'outremer par les acides. On sait que, dans ces circonstances, l'odeur de ce gaz est un peu différente de celle qu'il répand à l'état pur ; il produit un picotement sur la muqueuse nasale qui le rendrait insupportable s'il était concentré. Je crois qu'on perçoit plus nettement cette odeur si, au lieu de verser l'acide sur l'outremer sec, on agite préalablement celui-ci avec le centième de son poids d'eau ; il me semble aussi qu'on sent assez bien cette odeur en traitant par un acide le produit d'une réaction prolongée du vitriol blanc sur l'outremer.

Une expérience, dans laquelle le produit volatil de la décomposition était dirigé dans de la lessive caustique et précipité avec du nitrate d'argent ammoniacal, donna une quantité de sulfure d'argent qui, par la réduction, fournit à très-peu près la quantité d'argent trouvée par le calcul ; mais le liquide caustique ne fut malheureusement pas examiné (198).

Le rapport du soufre qui se présente à l'état de sulfure d'hydrogène à celui qui se sépare à l'état libre, a été trouvé égal à 1 : 4.93 ; c'est-à-dire qu'un sixième du soufre avait formé du sulfure d'hydrogène (Expérience VII, p. 972).

La formation de tant de sulfure libre à côté de si peu de sulfure d'hydrogène parlait en faveur de l'hypothèse d'un polysulfure métallique ; mais ce serait alors un hexasulfure de sodium, composé inconnu et impossible en vertu de certaines réactions.

En examinant la formule de l'ultramarinate de soude, nous voyons qu'il est nécessaire de la multiplier pour pouvoir séparer l'un des six atomes de soufre.

Si nous la multiplions par 6, nous arrivons à une molécule SiS^2, corps que nous savons décomposer l'eau :

$$6(Al^2SiS^2Az^2O^4Na^2) + 12HCl =$$
$$2(Al^2Az^4S^5 + 2SiAz^2S^2 + SiS^2) + 4Al^2O^5 + 3SiO^2 + 12NaCl + 6H^2O.$$

Mais le groupe des sulfures d'azote semble se diviser dès que leur sulfure de silicium se décompose, et former, en même temps que du soufre libre, les corps $AlAz^2$ et $SiAz^2$ (1).

Nous sommes loin d'attribuer à cet argument la valeur d'une démonstration, mais il n'est pas non plus tout à fait inutile. Il avertit qu'il faut chercher l'azote dans l'alumine et la silice, et les remarques sur l'expérience VI indiquent qu'une recherche plus approfondie dans cette direction doit conduire à de nouveaux résultats.

II. — Mode de formation.

Dans une fabrique, la masse préparée pour la production de l'outremer était composée de la manière suivante (73) :

Na^2CO^3	21.53	27.45 de carbonate de soude à 78.4 pour 100.
Na^2SO^4	3.98	
NaCl	0.60	
Na^2SiO^3	1.34	

		Calculé d'après la formule $3Na^2CO^3 + 2Al^2O^3 + 5SiO^2 + 15S$.
		Na^2CO^3 21.53
Al^2O^3	13.28 (parmi lesquels 0.26 Fe^2O^3)	13.92
SiO^2	20.29	20.99
S	34.86	32.49
Résine	4.37	
	100.25	

Abstraction faite de l'acide carbonique, cette préparation est donc formée par :

Néphéline $Na^2Al^2Si^2O^8$	2 molécules.
Na^2SiO^3	1 —
Soufre	15 atomes.
Résine.	

(1) Comme exemple d'un composé azoté très-stable, on peut citer le chromure d'azote, que son inventeur, Liebig, avait considéré comme du chrome jusqu'à ce que Schrœtter en découvrit la nature véritable. Ce composé, fondu avec de l'hydrate de potasse, ne dégage pas non plus d'ammoniaque ; mais il se dégage de l'azote par l'addition de nitre et il se forme du chromate de potasse.

Est-ce un hasard que cet outremer correspond presque à des formules rationnelles? Peut-être pas autant que cela peut paraître au premier abord. Et, en effet, la fabrication de l'outremer n'est-elle pas l'objet d'études incessantes depuis un demi-siècle? et chaque pesée, chaque détermination de poids atomique n'y repose-t elle pas sur de nombreux essais? Et si l'on considère, en outre, que dans cette fabrication toute déviation des règles établies est expiée si chèrement, que si, la matière brute n'ayant pas eu les qualités voulues, le produit ne veut pas réussir, il faut des essais si longs et si pénibles pour remettre les choses en ordre, on ne sera plus surpris qu'ici la pratique a, une fois de plus, devancé la théorie.

D'autres fabriques ont un mode de préparation différent; elles augmentent, par exemple, d'une petite quantité l'addition de silice; mais, dans ce cas, ils augmentent aussi sans doute, dans une proportion convenable, la dose de carbonate de soude. Si elles négligent cette dernière augmentation, il y aura des défauts qu'on sera forcé de corriger. Je reviendrai encore dans la suite sur une opinion de Gmelin, qui est en contradiction avec ce que je viens de dire, et qui cependant est loin d'être sans fondement; cette opinion accorde aux matières un jeu très-large sous le rapport de leurs proportions quantitatives.

L'addition de résine (résine de pin américaine, colophane) est sans doute aussi exactement mesurée (1); elle varie, comme nous le verrons plus loin, suivant la nature du feu, la porosité des creusets et surtout d'après la nature du travail effectué.

Nous avons déjà parlé de la réaction du carbonate de soude sur le kaolin; il nous reste maintenant à nous occuper de celle de la résine et du soufre sur le carbonate de soude. (Expérience VIII, p. 973.)

Le soufre et le carbonate de soude fournissent, d'après la formule, du pentasulfure de sodium et de l'hyposulfite de soude, avec 2 atomes de sodium dans le premier et 1 atome de sodium dans le second; en présence de résine, ils se combinent dans le rapport de 1 : 8 molécules, de sorte qu'il se forme une très-grande quantité d'hyposulfite de soude ($Na^2S^2O^3$ ou $NaO.S^2O^2$); en supposant toutefois que la chaleur fût modérée et n'atteignît pas le rouge. Cet hyposulfite paraît être de la plus haute importance pour la formation du sel qui produit l'outremer; je passe donc de suite aux expériences qui s'y rapportent.

Un mélange, en proportions déterminées, d'alumine pure, de silice, d'hyposulfite et de carbonate de soude donne, par la calcination, une masse d'un vert clair, d'une odeur de foie de soufre qui colore l'eau en jaune et lui cède un peu d'alumine. Le résidu lavé est d'une couleur vert bleuâtre pâle; chauffé avec du sel ammoniac, il donne de l'outremer. Au lieu du carbonate de soude, on peut employer, avec succès, le phosphate de soude caustique ou basique Na^3PhO^4. Mais si l'on omet l'une de ces matières, on n'obtient pas d'outremer. J'ai essayé, au point de vue de leur qualité, les proportions suivantes :

Le produit de la calcination de :

	Al^2O^3	SiO^2	$Na^2S^2O^3$	Na^2CO^3	donna, par calcination avec du sel ammoniac, de l'outremer :
	—	—	—	—	
(52).....	4	4	8	4 molécules.....	bleu pâle de myosotis.
(78).....	4	4	8	8 —	*idem.*
(35).....	4	4	12	12 —	bleu de myosotis.
(36).....	4	5	12	12 —	*idem.*
(41, 42, 43).	4	4	16	8 —	bleu foncé de bluet.
(230).....	4	8	16	4 —	bleu de myosotis.
(210).....	4	10	16	8 —	bleu foncé de bluet.
(34).....	4	12	18	18 —	bleu de myosotis.
(54).....	4	4	24	12 —	bleu pâle de myosotis.
(43 *bis*).....	4	»	8	4 —	pas d'outremer.
(44).....	»	4	8	4 —	pas d'outremer.

Ce tableau montre que la proportion la plus avantageuse est $Na^2S^2O^3 : Na^2CO^3 = 2 : 1$, $Na^2CO^3 : Al^2O^3 = 2 : 1$; tandis qu'il n'y a pas de différence sensible entre $Al^2O^3 : SiO^2$

(1) Au lieu des 4,37 pour 100 de résine trouvés, je croirais volontiers qu'il n'y en avait que 4 pour 100; pendant sa séparation du soufre au moyen de l'alcool, une partie de soufre s'est dissoute dans ce liquide et une autre partie a pu être entraînée par sa vapeur pendant les évaporations répétées.

$= 1 : 1$ et $Al^2O^3 : SiO^2 = 2 : 5$. On voit, en outre, qu'un excès de sel de soude, malgré la bonne proportion des autres éléments, agit d'une manière défavorable, et enfin que l'alumine et la silice ne donnent aucune trace d'outremer ni lorsqu'elles agissent séparément, ni lorsque les deux produits de calcination sont soumis ensemble à l'action du sel ammoniac.

Le mélange $Al^2O^3 + SiO^2 + 4\,Na^2S^2O^3 + 2\,Na^2CO^3$ (ou $Al^2O^3 + SiO^2 + 4\,NaO.S^2O^2 + 2\,NaO.CO^2$) peut fournir le corps $Al^2SO^3 + SiSO + 2\,Na^2S + 4\,Na^2SO^4 + 2\,CO^2$, dans lequel on peut supposer l'existence d'un peu d'oxysulfure d'aluminium et d'oxysulfide de silicium. Pendant la calcination des mélanges dans ces proportions, je ne perçus pas d'odeur d'acide sulfureux ; et, comme ils fondaient rapidement, le contact de l'air ne pouvait pas exercer d'influence sensible. Cependant, une preuve que l'air n'est pas tout à fait sans action, c'est la coloration de la masse lavée qui, en l'absence de tout outremer, devrait être incolore, comme cela a lieu dans la préparation suivant une autre méthode. On peut estimer à 1 pour 100 la quantité d'ultramarinate de soude que cette masse renferme (1). La perte de calcination (0^{gr}.425 au lieu de 0^{gr}.424) correspondait à l'acide carbonique du carbonate de soude.

La présence d'alumine dans le liquide filtré (9.5 pour 100 de l'alumine employée mélangés de 2.7 pour 100 de silice) s'explique par la formation de $Na^2Al^2O^4$ et de Na^2SiO^3 qui évidemment a lieu en même temps. Dans l'eau, le premier de ces deux corps se décompose : il se sépare de l'alumine presque pure (elle n'était souillée que de 0.54 pour 100 de soude) et la plus petite moitié de cette base (les 42 pour 100), ainsi que la soude, se dissolvent ; de sorte que $5\,Na^2O$ environ ont fait dissoudre $2\,Al^2O^3$. Mais, dans notre expérience, il y avait aussi en solution beaucoup de carbonate de soude ; il en résulte qu'en l'absence de ce sel, et en raison des propriétés analogues de la silice, le composé soluble a dû être $Al^2(NaO)^2$ ou $Al^2O^3.3\,NaO$ (214).

De cette manière, tous les faits seraient suffisamment expliqués, y compris la coloration de la solution, sur laquelle, en raison de son importance toute particulière, nous nous arrêterons pendant quelques instants.

Dans le liquide filtré, 27.6 pour 100 du soufre total furent précipités par un acide à l'état libre et 49.5 pour 100 sous forme de $BaSO^4$ ou $BaO.SO^3$ (41). Cette dernière partie est conforme à la formule ; la première ne l'est pas et il est nécessaire d'admettre que d'autres réactions ont lieu en même temps ; par exemple que l'alumine ou la silice ont décomposé partiellement les sels et ont ainsi donné lieu à la formation de polysulfures de sodium :

$$4\,Na^2S^2O^3 + 2\,Na^2CO^3 + 2\,SiO^2 = 2\,Na^2SiO^3 + 3\,Na^2SO^4 + Na^2S^5 + 2\,CO^2.$$

Ce point m'a paru très-important, et j'ai cherché à savoir comment se comporterait une préparation avec la moitié de carbonate de soude. De l'égalité précédente, on pourrait déduire directement du polysulfure de sodium :

$$2\,(Al^2O^3 + SiO^2 + 4\,Na^2S^2O^3 + Na^2CO^3) = 2\,(Al^2SiS^2O^6Na^2) + 6\,Na^2SO^4 + Na^2S + Na^2S^5 + 2\,CO^2.$$

Mais le produit de la calcination donne avec l'eau une solution à peine colorée, qu'un acide ne fait que troubler, et le résidu, chauffé avec du sel ammoniac, ne se colore qu'en bleu de myosotis. L'explication de ce fait doit donc être cherchée dans la première formule ; et le corps qui se forme ne sera pas $Al^2SiS^2O^5.Na^2O$, mais $Al^2SiS^2O^5.Na^2S$; bien que du premier on puisse facilement déduire l'ultramarinate de soude, tandis que le second doit être d'abord oxydé pour cela.

Considérons maintenant, dans ses trois états de développement, le corps qui, en dernier lieu, se présente comme de l'ultramarinate de soude. Dans le fondant vert jaunâtre, il est à l'état de $Al^2SiS^2O^5$ combiné avec du sulfure de sodium (corps A) ; il est ensuite oxydé à l'état de $Al^2SiS^2O^6Na^2$ (corps B) ; enfin, réduit et combiné avec de l'azote, il constitue l'ultramarinate de soude $Al^2SiS^2O^4Az^2Na^2$ (corps C).

La réaction du sel ammoniac sur B consiste, comme on sait, en ce que les trois quarts de son hydrogène forment de l'eau, un quart s'échappe à l'état libre, l'azote est fixé et le chlore

(1) Pour donner une masse d'un vert marin, 0^{gr}.3 d'outremer avec 49 pour 100 d'ultramarinate de soude ont dû être mélangés avec 2 grammes de kaolin et 10 grammes de soufre ; la masse contenait 1.2 pour 100 d'ultramarinate de soude.

forme du chlorure de sodium (Expérience III); ce qui conduit à l'équation $Al^2SiS^2O^6Na^2 + Na^2O$ (du silicate) $+ 2AzH^4C = Al^2SiS^2O^4Az^2Na^2 + 2NaCl + 3H^2O + H^2$, qui montre que 2 atomes d'oxygène sont remplacés par de l'azote. Le chlore ne s'empare pas du sodium dans le corps B, malgré son affinité pour ce métal; cela résulte de ce que le corps bleu est un sel oxygéné qui renferme du sodium remplaçable par l'argent. Il en résulte également la nécessité de la présence de silicate; si le sel ammoniac ne se combinait pas, par double décomposition, avec la soude du silicate, l'ultramarinate de soude n'aurait pu se former, car il serait décomposé aussitôt par l'acide chlorhydrique.

Si la formation de l'ultramarinate de soude réussit relativement bien, il faudra l'attribuer au dégagement d'ammoniaque, par suite de la décomposition du sel ammoniac par une nouvelle quantité de silicate.

Si, en suivant une marche rétrograde, nous comparons les corps B et A, nous trouverons que celui ci ne peut avoir que la composition :

$$Al^2SiS^2O^5 + 2Na^2S \qquad \text{ou} \qquad Al^2SiS^2O^5 + Na^2S,$$

c'est-à-dire qu'il contient 1 ou 2 molécules de sulfure de sodium. Mais il est facile de voir qu'il ne contient que 1 molécule; car, avec 2 molécules de sodium, nous aurions pour l'ultramarinate de soude (corps C) la formule $Al^2SiS^2O^5Az^2Na^2$, tandis qu'il renferme 4 atomes d'oxygène, différence qui, pour l'outremer de fabrique, est de 3 pour 100 et qui, dans l'analyse, ne serait pas passée inaperçue. La réaction aurait été, dans ce cas,

$$Al^2SiS^4O^5Na^4 + 5O = Al^2SiS^2O^8Na^4 + 2S$$

et $Al^2SiS^2O^8Na^4 + 2AzH^4Cl = 2NaCl + 3H^2O + H^2 + Al^2SiS^2O^5Az^2Na^2$

tandis que, d'accord avec l'expérience, que le produit fondu donne, au contact de l'eau, une masse très-hépatique, on a :

$$Al^2SiS^3O^5Na^2 + 3O = Al^2SiS^2O^6Na^2 + S,$$

et $Al^2SiS^2O^6Na^2 + 2AzH^4Cl + Na^2O$ (du silicate) $= 2NaCl + 3H^2O + H^2 + Al^2SiS^2O^4Az^2Na^2$.

Ce qui est encore digne de remarque, c'est ce fait, qui nous ramène à notre point de départ, que ni la préparation avec de l'hyposulfite de soude, ni celle des fabriques, comme l'a déjà relevé Gmelin, ne supporte un chauffage lent, qui pourrait même empêcher le corps qui produit l'outremer de se former; c'est ce qui a eu lieu avec une préparation du premier genre, qui avait été calcinée, pendant cinq heures, lentement d'abord et vers la fin avec une vitesse convenable. La même préparation, chauffée rapidement au rouge vif et maintenue pendant une heure à cette température, donna un bon résultat.

On ne saurait donner pour motif de ce fait que le chauffage rapide aurait empêché la soude de former des silicates dès le commencement, car une préparation avec des silicates tout formés, du soufre et de la résine, donne un aussi bon outremer que si les éléments des silicates sont employés séparément. Il se pourrait même que le générateur direct du corps produisant l'outremer ne fût pas non plus le mélange d'hyposulfite et de carbonate de soude, mais un corps formé de ces deux sels sous l'influence de la chaleur; à cet égard, il serait désirable de faire des recherches comparatives sur les sels de potasse correspondants qui sont complétement sans usage pour l'outremer.

Si le kaolin peut former de l'outremer soit avec du soufre, de la soude (et de la résine), soit avec de l'hyposulfite et du carbonate de soude ou de la soude caustique, je n'ai pu trouver que cette formation pût avoir lieu avec du monosulfure ou du polysulfure de sodium; j'ai bien obtenu des traces de coloration rouge au moyen du sel ammoniac, mais elles provenaient de l'air qui avait agi comme oxydant. En calcinant avec du sel de Glauber et du charbon, et traitant ensuite par le sel ammoniac, je n'ai pu, non plus, obtenir qu'une masse d'un bleu pâle (on a employé $Al^2O^3 + 4Na^2SO^4 + 8C$ dans le creuset de charbon) (126).

Au contraire, un mélange des deux sels détruit l'outremer et le transforme en corps A [50 parties outremer, 18 parties Na^2SO^4 et 3.1 parties charbon dans le creuset (123)], que j'ai plusieurs fois obtenu entièrement exempt d'outremer, pour prouver que la couleur bleu-vert pâle qu'on lui a vue ne lui appartient pas.

$$Al^2SiS^2O^4Az^2Na^2 + Na^2SO^4 + 2C = Al^2SiS^3O^5Na^2 + Na^2CO^3 + CO^2 + Az^2.$$

Quant à l'azote, comme les creusets étaient chauffés au rouge, je ne saurais dire s'il s'est dégagé à l'état gazeux.

Je connais encore deux autres moyens pour obtenir le corps A : par l'acide sulfhydrique et par la vapeur de sulfure de carbone.

On dirigea de l'acide sulfhydrique sur le mélange $Al^2O^3SiO^2 + 2\,Na^2CO^3$, préalablement calciné et placé dans le creuset porté au rouge et rempli de charbon ; la masse jaune et pyrophorique qu'on obtint, lavée avec de l'alcool, donna, par la calcination avec du sel ammoniac ou avec du soufre, un outremer d'un bleu de bluet ; elle se comporte surtout comme un mélange des silicates avec environ 18 pour 100 de corps A (127) ; la réaction est donc la suivante :

$$Al^2O^3.SiO^2.2Na^2O + 4H^4S = Al^2SiS^3O^3Na^3 + Na^2S + 4H^4O.$$

En dirigeant de l'acide carbonique saturé de vapeurs de sulfure de carbone sur les silicates portés au rouge, on obtient les mêmes résultats (128) :

$$(Al^2O^3.SiO^2.2Na^2O) + 2CS^2 = Al^2SiS^3Na^3 + Na^2S + 2CO^2.$$

Lorsqu'on transforme en outremer des préparations de même espèce ou d'espèce semblable et telles qu'elles sont employées dans les fabriques, on s'aperçoit que, pour obtenir de bons produits, il est néécessaire d'observer certaines conditions que nous allons indiquer.

Lorsque la préparation est chauffée sur la lampe, dans un creuset de porcelaine clos, le résultat est différent suivant que l'on chauffe lentement ou rapidement. La masse étant très-mollement entassée dans le creuset, conformément aux prescriptions suivies dans les fabriques, si on la chauffe modérément pendant une heure et qu'on l'expose au rouge clair pendant l'heure suivante, on obtient un produit d'un bleu gris clair qui devient à peine plus foncé par la calcination avec le sel ammoniac ; c'est un produit pauvre en soufre et contenant presque des traces seulement d'ultramarinate de soude. Si, au contraire, on porte rapidement au rouge, on sent également, au commencement, l'odeur de l'acide sulfureux et on obtient une poudre hépatique d'un vert jaune qui, à cause du fer qu'elle renferme, colore l'eau en vert de poireau ; lavée et séchée, elle est d'un bleu verdâtre clair sale, et devient d'un bleu sale assez foncé par la calcination avec le sel ammoniac ; elle contient environ 8 à 10 pour 100 d'ultramarinate de soude.

La calcination peut aussi être faite dans un fourneau à réverbère, la préparation étant en partie dans des creusets simplement couverts et en partie dans des creusets hermétiquement fermés, vernissés, poreux ou remplis de charbon, et la flamme prédominante étant une flamme de réduction ou d'oxydation ; le résultat, dans ce cas, est très-différent des précédents.

Voici le procédé qu'après plusieurs expériences j'ai trouvé comme répondant le mieux au but.

Ni la flamme oxydante pure, ni la flamme de réduction ne donnent un produit satisfaisant ; et, comme il me semble contradictoire que les deux flammes mélangées ensemble puissent conserver chacune ses propriétés, le meilleur c'est de les employer alternativement.

Pour obtenir de bons échantillons, j'ai dû prendre soin d'avoir une flamme de réduction pleine ; pour l'oxydation, il suffisait d'ouvrir la porte et d'ajouter du charbon frais. Il a fallu aussi ajouter à la préparation un peu plus de résine que ne l'indique l'analyse ; la quantité en a dû être déterminée par des essais, de manière à convenir à mon appareil et ses dispositions particulières ; autrement, il y avait toujours un défaut ou un autre : tantôt la masse était trop hépatique par suite d'une trop grande réduction, et tantôt elle était trop pâle par suite d'une oxydation trop forte.

La porosité de la matière du creuset qui entoure la préparation a également une grande importance ; et, pour chaque brique réfractaire, il est nécessaire de déterminer par des essais l'épaisseur que doivent avoir les parois du creuset.

Un tesson d'un creuset d'une fabrique d'outremer, qui n'avait pas servi et dont le poids à l'état sec était de $89^{gr}.1$, pesait $101^{gr}.4$ après une submersion dans l'eau pendant un quart d'heure, et $101^{gr}.6$ après une submersion de douze heures ; son poids avait donc augmenté de

13.8 pour 100; en considérant la densité du creuset comme égale à celle du quartz (2.65) (1), dont il est formé en plus grande partie, l'espace occupé par les pores serait de plus du quart de son volume total.

Une sphère creuse, de la même matière, remplie d'hydrogène et placée dans un fourneau chauffé au rouge, devrait donc très-facilement échanger ce gaz contre l'acide carbonique.

Pour mon appareil, j'ai employé des tubes en brique d'Almerode de 23 centimètres de long, 4 centimètres de diamètre extérieur et 3 centimètres de diamètre intérieur, et pouvant contenir 75 grammes de préparation. Hermétiquement fermés et la fermeture tournée à la flamme, ces tubes furent exposés, pendant sept heures, à un feu nu, et refroidis, autant que cela a été possible, à l'abri de l'air.

Parmi le grand nombre d'expériences que j'ai faites, je vais en citer quelques-unes qui me paraissent particulièrement instructives. La quantité de résine a été prise chaque fois égale au quart du poids du carbonate de soude.

	Al^2O^3	SiO^2	Na^2CO^3	S et résine	donnèrent
	—	—	—	—	de l'outremer
(172).....	6	6	8 molécules	40 atomes	bleu gris clair.
(172).....	6	12	12 —	60 —	bleu de bluet, impur.
(173)	6	12	10 —	50 —	*idem.*
(173).....	6	15	9 —	45 —	bleu de bluet, très-pur.
(173).....	6	15	11 —	55 —	*idem.*
(172).....	6	18	12 —	60 —	bleu de bluet, un peu noir.

Ainsi, par cette méthode, des molécules égales de Al^2O^3 et SiO^2 donnent à peine de l'outremer; résultat auquel, d'après ce qui précède, on ne se serait nullement attendu. Cela tient peut-être à ce que, aussitôt que le corps B s'est formé sous l'action de la flamme oxydante, la vapeur de soufre, nécessaire pour la réduction qui précède la fixation d'azote, lui a amené de l'acide sulfureux qui l'a détruit de nouveau, parce qu'il n'y avait pas assez de silicate pour neutraliser son action.

Mais il est plus vraisemblable que le soufre disparaît, car le produit obtenu fait l'effet d'être pauvre en soufre; ce qui s'accorde aussi avec ce qui sera dit plus loin au sujet de la silice riche en sulfure de carbone. Les autres échantillons préparés avec Al^2O^3 et $2\,SiO^2$ et plus, et qui sont tous d'un bleu de bluet, sont tellement semblables qu'on ne peut les distinguer qu'en les comparant soigneusement les uns avec les autres. Les effets si identiques des rapports 1 : 2 et 1 : 3, que j'avais essayés les premiers, m'ont fait croire que le plus avantageux serait le rapport moyen entre ces deux; mais l'expérience me montra que la différence n'agissait pas sur l'intensité de la couleur, mais sur sa nuance; car la préparation moyenne ne donna qu'un bleu un peu plus pur que les autres; et quant à l'addition d'alcali, des essais ont montré seulement que, pour l'un, la diminution d'alcali ne pouvait être qu'avantageuse, que l'autre avait la composition de fabrique dont il a été question au commencement. L'explication de cette latitude dont jouissent les proportions du mélange et qu'avait déjà remarquée Gmelin, devrait résulter de la considération du rôle que jouent les silicates dans la réaction.

Les silicates, dont les outremers sont formés en plus grande partie, ont, comme on sait, la propriété de ne retenir que faiblement la soude et de l'abandonner, par exemple, par la calcination avec du sel ammoniac ou par le contact de l'eau; car l'outremer le mieux lavé donne encore, dans une nouvelle quantité d'eau, une solution qui bleuit le tournesol, et qui, par l'évaporation, laisse un résidu de soude avec une petite quantité de silice et une quantité moindre d'alumine; mais la décomposition n'a lieu que très-lentement et ne devient sensible que lorsque tout le sel de Glauber a disparu.

Nous avons examiné aussi le mode d'action du sel ammoniac, et nous avons vu qu'il réduisait par son hydrogène et qu'il ne cédait pas son chlore au sodium du corps réduit, mais au sodium du silicate. Ici, je dois ajouter que l'action du soufrage, dans la fabrication en grand, semble très-analogue à celle du sel ammoniac; on sait que le soufrage consiste en ce que

(1) Le tesson a été égaré, de sorte que je n'avais pu déterminer sa densité.

l'outremer vert encore inachevé est saupoudré de soufre, au rouge sombre; ce soufre disparaît en brûlant avec une flamme bleue et laisse l'outremer coloré en bleu de bluet.

Lorsqu'on mélange la préparation qui contient le corps B avec du soufre, et que l'on calcine à l'abri de l'air, il ne semble subir aucun changement par cette opération; mais il suffit de le calciner ensuite au contact de l'air, pour voir que le soufre avait agi comme réducteur: le corps, en effet, se change en outremer bleu et cela aux dépens de l'azote de l'air, car, si c'était aux dépens de l'oxygene, on ne comprendrait pas pourquoi le corps, chauffé avec du chlorate de potasse, ne devient pas bleu, bien que par cette opération il ne perde nullement la propriété de bleuir par le sel ammoniac (131). Joignons à cela la remarque fort intéressante que ce n'est pas l'hydrogène libre qui opère la réduction du corps B, mais l'hydrogène naissant; car la préparation lavée, avant d'être soumise aux autres expériences, fut calcinée avec le corps B dans l'hydrogène; ce gaz n'avait donc pas réduit $Al^2SiS^2O^6Na^2$ à l'état de $Al^2SiS^2O^4Na^2$. Il est à peine besoin de rappeler que le corps B provenait du corps sulfobasique A par l'oxydation pendant le lavage et la dessication.

En réduisant le corps B, le soufre se transforme en acide sulfureux qui, à l'état libre, pourrait exercer une action nuisible, comme on le voit sur tous les points qui ont été fortement atteints par ce gaz et qui ne deviennent pas bleus; mais s'il y a tout près assez de silicates pour fixer l'acide en abandonnant de la soude, l'obstacle à la formation d'ultramarinate de soude se trouve écarté. C'est ce qui explique pourquoi une préparation, pour donner un bon produit, doit être riche en silicate; si elle n'en contenait pas assez, il pourrait se faire que de l'outremer déjà formé fût détruit par l'acide sulfureux.

Quant à ce fait que des préparations à doses d'aluminium et de silicium si différentes fournissent des produits pareils, on ne s'en étonnera pas si l'on considère que, comme il ne s'agit essentiellement que d'une addition de silice ou de plus ou moins de silicate acide, la dose d'ultramarinate de soude ne différera dans les produits que d'environ 8 pour 100, et, relativement à la quantité de silicates nécessaire, le rapport $2Al^2O^3 : 5SiO^2$ sera un des meilleurs.

Il est bon aussi de savoir comment se comporte une préparation avec une quantité encore plus grande de silicate. Une telle préparation (178), composée de $Al^2O^3 + 4SiO^2 + 2Na^2CO^3 + 5S^2$ + résine (le quart du poids du carbonate de soude) a donné une masse très-dure, frittée, hépatique, d'une cassure brillante rouge brun, dont le résidu de lavage était d'une couleur de chocolat après la dessiccation, devint d'un bleu gris foncé après le traitement par le sel ammoniac et le lavage, et d'un bleu gris un peu plus pur, après la calcination avec un tiers de nitrate de soude, puis avec du sel ammoniac.

Il était également intéressant de savoir comment se comporterait une telle préparation sans alumine; en conséquence, on fit l'expérience avec $6SiO^2 + 2Na^2CO^3 + 5S^2$ + résine (un sixième du poids du carbonate de soude). On obtint une masse boursouflée, cassante, noire et brillante, qui, pulvérisée et lavée avec de l'eau, laissa une poussière ressemblant au charbon et dont la composition était:

Si.....	45.7
S.....	2.9
C.....	2.8
O.....	48.6
	100.0

donc à peu près SiO^2 souillé d'un peu de C^5S^2, ou bien encore de la silice mélangée d'un composé d'une couleur foncée et difficilement combustible de silicium, et d'un peu de carbone sulfuré.

L'excès apparent du soufre dans la préparation aura sans doute été nécessité par les exigences de la pratique. Il s'agit évidemment de former, dans la préparation, des corps qui ne mettent de soufre en liberté qu'au rouge, afin que celui-ci opère la réduction dont nous avons souvent parlé, et que les gaz de la flamme ne sont pas en état d'effectuer. Quant à la nature de ces combinaisons, dans notre procédé, ce sera l'œuvre des observateurs futurs de la faire connaître; nous nous contenterons de fournir, à cet égard, les indications suivantes:

La formation de polysulfure de sodium, dans une certaine phase de la réaction, est possible et même probable, car les conditions pour cela existent : il peut résulter soit de l'action de beaucoup de soufre sur du carbonate de soude, soit de la décomposition de l'hyposulfite de soude à la température rouge,

$$(4\,Na^2S^2O^5 = 3\,Na^2SO^4 + Na^2S^5).$$

Dans les deux cas, il se forme du polysulfure de sodium qui a la propriété de se transformer graduellement, au rouge, en monosulfure. Une autre source de soufre à la température rouge, c'est le carbone sulfuré, comme on l'a remarqué dans la réaction, par exemple, de la résine sur l'hyposulfite de soude ; dans ce cas, ce sera sans doute le sulfure de carbone qui opérera la réduction du corps B, avec dégagement de carbone et formation d'acide carbonique. C'est un fait, qu'au commencement beaucoup de soufre s'évapore sans exercer aucune action ; mais il en résulte certainement cet avantage que la préparation, qui ne se fritte que faiblement, occupe beaucoup de volume et présente une grande surface aux gaz du foyer. On pourrait, dans ce but, substituer l'eau au soufre, qui est coûteux, et employer le kaolin sans le déshydrater, mais cela aurait pour suite d'autres inconvénients ; car, bien que le kaolin non déshydraté donne aussi de l'outremer, celui-ci est toujours plus beau de couleur avec du kaolin anhydre. Ici, comme en toute chose, la poursuite d'un nouveau but exige de nouveaux sacrifices.

Pour la portion de soufre qui se transfome en sel de Glauber, voyez l'expérience IX, p. 973.

III. — Coloration.

Quiconque a l'habitude de la préparation de l'outremer se sera posé cette question : Ne serait-ce pas, au bout du compte, au fer que serait due la couleur de l'outremer ? On serait beaucoup plus prompt à répondre négativement, s'il n'était pas aussi difficile de se procurer des matériaux exempts de fer. Je n'ai pu y arriver avant d'avoir employé de l'alumine retirée de l'alun ammoniacal et du quartz exempt de fer. Dans la silice de verre soluble, j'avais toujours trouvé du fer. L'alun ammoniacal, cristallisé plusieurs fois et déshydraté, puis calciné dans des creusets dans un fourneau à réverbère, fut mélangé avec de la résine et chauffé ; l'opération fut répétée jusqu'à ce que la masse ne brûlât que difficilement et que son poids restât constant (183). Si l'on fait la préparation avec cette matière, dans laquelle l'absence du fer se reconnaît très facilement à ce que le produit obtenu, le corps A, ne colore pas l'eau en vert, on obtient de l'outremer tout comme avec des matériaux renfermant du fer.

Si le fer, lorsqu'il n'y en a que des traces, ne nuit pas à la beauté du produit, en plus grande quantité il doit être très-nuisible. Ainsi, une préparation formée de :

$6\,Fe^2O^3 + 15\,SiO^2 + 11\,Na^2CO^3 + 55\,S +$ résine (un quart du poids du carbonate de soude),

donna en partie un verre noir et brillant, qui obéissait à l'aimant et tombait en poussière au contact de l'air, et en partie une poudre noire qui, vue au microscope, avait un éclat cuivré brun. Le verre pulvérisé avait en plusieurs endroits l'aspect du cuivre métallique et réfléchissait la lumière du soleil par des cristaux microscopiques. Il donna avec l'eau une solution noire, verte, en couche mince et vers le bord du vase il se forma un anneau d'un rouge de cuivre. Lavé et chauffé avec du sel ammoniac, il prit une couleur verdâtre et devint magnétique.

Si le verre noir tombe en poussière vingt-quatre heures après sa préparation et au contact de l'air, l'eau n'en est plus colorée et le résidu lavé est formé entièrement de la substance brune et cuivrée.

Il est clair, d'après cela, qu'une dose notable de fer doit être nuisible ; néanmoins, le plus bel outremer contient toujours un peu de fer. Ce qui prouve que le fer peut, jusqu'à un certain point, être rendu inoffensif, et cela peut-être par suite du séjour prolongé dans un air pauvre en oxygène et à une haute température, qui, en brûlant le sulfure de sodium du corps brun, aurait laissé de la pyrite jaune (1). Quant à la durée de la température de calci-

(1) Naturellement, il serait peu commode de faire entrer dans une analyse cette pyrite qui n'a pas été démontrée.

nation, on sait bien que la préparation est maintenue pendant plusieurs jours au rouge vif et qu'ensuite elle se refroidit lentement dans le four calfeutré, de sorte que, jusqu'à l'achèvement de cette partie de la fabrication, il se passe bien une semaine entière.

L'outremer du commerce a un reflet vert ou rouge; mais quand même il serait d'un bleu pur, ce qui serait peut-être le plus désirable pour le fabricant, je ne connais aucun moyen par lequel on pourrait le reconnaître avec certitude; car si on le porte sur un produit à reflet rouge, il paraîtra verdâtre, en vertu de la loi des couleurs complémentaires, et semblera rougeâtre si on le compare avec un outremer à reflet rouge. De nombreuses expériences dans le fourneau à réverbère ont montré que le reflet vert de l'outremer n'est remplacé par un reflet rouge que lorsqu'on maintient la flamme d'oxydation presque jusqu'au moment où la couleur de l'outremer est de nouveau détruite par de l'acide sulfureux, qui se dégage trop rapidement pour pouvoir être neutralisé par le silicate dont la décomposition est lente; l'acide sulfureux isole l'acide de l'ultramarinate de soude, lequel se décompose ensuite en ses éléments.

Par une oxydation défectueuse, l'outremer devient vert; c'est ce qui est confirmé par l'opinion généralement adoptée, que l'outremer vert renferme du sulfure de sodium; celui-ci pourrait, à la vérité, être formé par le corps C et un reste du corps A, et c'est ce qui serait à vérifier par de nouvelles recherches. Mais, en attendant, il ne me semble pas invraisemblable que la couleur verte provienne d'une modification de l'ultramarinate de soude. Il est arrivé plus d'une fois qu'un outremer verdâtre ne voulait devenir bleu par aucun moyen; par exemple, par la fusion avec le quart de son poids de nitrate de soude ou de chlorate de potasse. Or, si la couleur verte dépendait du sulfure de sodium, il aurait, par ce procédé, certainement cédé la place au bleu. L'ultramarinate d'argent fournit une preuve que ce corps peut être ou vert ou incolore. L'outremer de potasse qu'on obtient avec lui est vert. Pourquoi un changement de couleur sans changement de composition ne pourrait-il aussi avoir lieu dans l'outremer de soude?

La formation des outremers si opiniâtrement verts est due, si je ne me trompe, à une préparation riche en alcali. Pour ce qui est du reflet rouge, qui est d'un effet agréable, on croit qu'il dépend du mode de refroidissement. Le moyen de faire disparaître ce reflet a été indiqué plus haut.

On ne saurait se fier, en aucune façon, à la comparaison d'échantillons de tons différents pour juger de leur intensité. Ils gagnent aussi très-peu en couleur claire par le mélange avec des corps blancs. Je me souviens avoir vu trois outremers dans lesquels l'œil ne pouvait saisir aucune différence, et qui cependant contenaient le silicium dans le rapport de 2 : 2.5 : 3.

Tous les trois étaient d'un bleu de bluet, dont l'intensité paraissait la même, mais l'un semblait un peu sale et l'autre un peu noir. On peut supposer, cependant, que si leurs reflets ou leurs tons avaient été les mêmes, leur intensité aurait paru également faible.

Il est possible que les formules qui ont été établies ici ne soient pas encore les bonnes. N'ai-je pas, dans le cours de mes recherches, changé moi-même d'avis? J'avais d'abord négligé le sodium; plus tard, j'ai reconnu qu'il joue, au contraire, un grand rôle dans l'outremer, qui est précisément un sel de sodium. Il est à présumer qu'on arrivera aux formules exactes par la même voie, sur laquelle j'ai été conduit par le hasard: c'est-à-dire en établissant la composition centésimale de l'outremer *d'après les éléments* et non *d'après les composés oxygénés*.

Je crois, cependant, qu'il s'écoulera encore plus d'une année avant que cette question soit complétement résolue. Pour établir la composition de l'outremer, il faudra d'abord étudier celle des composés analogues (que, pour ma part, je n'ai pu trouver), car la clef d'une loi naturelle c'est l'analogie.

Par ce travail, j'ai peut-être réussi à aplanir le chemin à ceux qui voudront poursuivre l'étude de ce sujet, qui est certainement très-important et très-intéressant.

EXPÉRIENCES JUSTIFICATIVES.

Expérience Ire.

Analyse de l'outremer du commerce.

L'outremer ayant été débourbé et calciné, une partie en fut décomposée par l'acide chlorhydrique, évaporée à siccité, puis humectée d'acide chlorhydrique et séparée, par le filtre, du résidu qui était formé de silice, soufre, silicates ferrugineux et sulfate de baryte. Après avoir calciné et pesé, on sépara la silice au moyen d'une lessive caustique étendue, et le reste, fondu avec du carbonate de soude, fut décomposé et dosé par le procédé connu. Je n'ai pu démontrer la présence d'alumine dans la silice dissoute. La silice sulfurée fut filtrée et la liqueur, qui contenait la plus grande partie de l'alumine et toute la soude, fut évaporée à siccité, puis dissoute dans l'eau, précipitée par l'ammoniaque, évaporée de nouveau à siccité et lavée sur un filtre. L'alumine ainsi obtenue est lâche, occupe un petit volume et se laisse bien laver; elle ne contient plus rien de l'acide, mais elle est encore mélangée d'une assez grande quantité de sel de soude. Dissoute dans l'acide chlorhydrique concentré, au bain-marie, ainsi qu'il a été indiqué, puis précipitée et soumise à la suite du traitement, elle ne contient que de l'oxyde de fer avec lequel on la pèse.

Tout le liquide filtré de l'alumine est évaporé et calciné, afin de faire disparaître le sel ammoniac, puis traité par l'acide sulfurique, de la manière connue, et le sodium est pesé à l'état de sulfate neutre. Lorsqu'on dissout le produit de la filtration dans l'eau, il reste à l'état insoluble un peu d'alumine ferrugineuse dont on détermine le poids.

Il est à remarquer que la détermination du poids de la silice et de l'alumine doit être constamment répétée jusqu'à ce qu'il devienne constant, ce qui exige quelquefois un nombre de pesées plus grand qu'on ne croit. Toute l'alumine ferrugineuse est calcinée avec du carbonate de soude et dissoute dans de l'acide; en dosant l'oxyde de fer et le retranchant, on a le poids de l'alumine.

On fera bien de doser une seconde fois le fer dans une nouvelle quantité d'outremer; on en trouve alors un peu plus que si on l'avait séparé de l'alumine dans l'expérience précédente, parce que de petites quantités de fer s'y sont évaporées en partie à l'état de chlorure et en partie pendant la calcination avec le sel ammoniac.

On décompose l'outremer par l'acide sulfurique, on fait bouillir le tout avec de la lessive de soude, on filtre, on calcine le résidu, puis on le fond avec du carbonate de soude et on le dissout dans de l'acide. On ajoute à cette solution beaucoup d'acide tartrique et d'ammoniaque, et on précipite le fer par le sulfure d'ammonium; on filtre, on calcine, on dissout dans de l'acide, où il se sépare un peu d'alumine, et on précipite par l'ammoniaque.

Il y a un peu d'incertitude dans la dose de soude, qui provient de ce que le résidu qui reste après la dissolution de la silice dans la lessive de soude contient encore de la soude dont on n'arrive pas à connaître le poids. J'ai analysé une grande quantité du résidu que j'avais obtenu par la décomposition de l'outremer dans de l'acide très-étendu; dans la masse calcinée, j'ai trouvé (196) :

Na^2O	2.09	pour 100.
SiO^2	35.07	—
Al^2O^3	14.49	—
$BaSO^4$	44.52	—
Fe	3.52	—
S	0.36	—
	100.05	pour 100.

Mais comme la partie insoluble dans la lessive de soude, dont il a été question ci-dessus, formait les 7.65 pour 100 de l'outremer employé et, pour la même composition que celle du résidu précédent, n'aurait contenu que 0.16 pour 100 de soude, je n'ai pas cru devoir pousser la précision plus loin, bien que l'erreur inévitable dans le dosage puisse facilement devenir encore plus grande. J'ai obtenu :

Na	13.89	pour 100 (1).
Al	13.70	—
Si	20.39	—
$BaSO^4$	1.61	—

Une autre quantité d'outremer fut évaporée et calcinée avec du nitrate de soude pur d'acide sulfurique et de la lessive de soude; le poids de soufre, de silice et d'alumine de cette lessive était connu et il en a été tenu compte plus tard. La liqueur filtrée ayant été décomposée par de l'acide et évaporée à siccité, on précipita par le chlorure de baryum; on traita le sulfure de baryum, fortement calciné, par l'acide chlorhydrique et on pesa.

Mais la dose du soufre ainsi déterminée n'est pas très-exacte, car, ayant précipité par le chlorure de baryum la solution de sulfate de soude neutre pur additionnée de beaucoup d'acide nitrique, puis lavé avec soin le précipité, calciné fortement, et traité par l'acide chlorhydrique, j'obtins une quantité de sulfate de baryte qui indiquait 106.57 pour 100 de sulfate de soude. Néanmoins, c'est là la meilleure manière de doser le soufre dans l'outremer. L'aluminium et le silicium furent dosés comme plus haut. J'ai obtenu :

S	10.94	pour 100.
Al	13.33	—
Si	20.82	—

Dans cet outremer, je n'ai trouvé ni magnésium, ni calcium; mais il contenait des traces de manganèse.

On peut prendre pour la dose de l'aluminium et du calcium la moyenne des deux analyses, car, autant que j'en peux juger, aucune des deux méthodes n'a d'avantage sur l'autre. J'ai trouvé, en conséquence :

Na	13.89
Al	13.51
Si	20.61
S	10.94
Fe^2O^3	0.62
$BaSO^4$	1.61
Perte	38.82
	100.00

Exérience II (227).

1gr.94 d'outremer, intimement mélangés, avec des poids égaux au sien, de chlorate de potasse et de carbonate de soude, furent calcinés et ensuite triturés pendant cinq minutes, à la température ordinaire, avec de l'eau et du soufre doré pur, puis filtrés et la liqueur fut précipitée par de l'acide.

D'après la quantité du sulfure de sodium, Na^2S, il se forme du sel de Schlippe, et pour chaque 200 parties du soufre doré obtenu, il y a en dissolution 117 parties Na^2S.

Le soufre doré, qui contient toujours un peu de soufre libre, est transformé en Sb^2S^3 (SbS^5), en chauffant modérément avec du soufre et à l'abri de l'air. Cette méthode se recommande pour le dosage de Na^2S (NaS). Malgré la filtration d'une demi-heure de durée, on n'a pas à craindre d'erreur notable par suite de l'oxydation. Il a été obtenu 0gr.5159 Sb^2S^3 ou 7.6 pour 100 de soufre, c'est-à-dire que 69.47 pour 100 du soufre total ont été transformés en Na^2S.

Expérience III (222).

De l'outremer du commerce, mélangé avec son poids d'hyposulfite de soude, fut calciné pendant longtemps dans un creuset de charbon et refroidi dans le fourneau bien clos. Il s'est formé une masse dure, fondue, d'une couleur brune et traversée à l'intérieur par des veines d'un rouge de cuivre, dans lesquelles on pouvait démontrer principalement du fer, du soufre et du sodium. Toute la masse fut broyée et lessivée, et la solution, colorée en vert de poireau par le sulfure de fer, fut séparée. Le résidu, noir à l'état humide, formait après dessic-

(1) Na = 23, Al = 27.4, Si = 30, O = 16.

cation une poudre d'un jaune gris clair. On en calcina une partie dans l'acide carbonique sec et on s'en servit pour l'expérience suivante :

Un courant d'acide carbonique pur et sec arrivait dans un tube de verre de Bohême court, épais et fermé à la lampe à l'une de ses extrémités, dans lequel se trouvaient quelques morceaux de sel ammoniac et, au-dessus, la poudre à essayer. De ce tube, le gaz se rendait dans un second contenant des cristaux d'acide tartrique et du chlorure de calcium séparé des cristaux par un peu de coton, et de celui-ci dans un troisième rempli d'oxyde de cuivre, puis dans un quatrième gradué et contenant une solution de potasse. Le premier et le troisième tubes, étaient posés dans des fourneaux. Lorsque l'acide carbonique eut chassé l'air de l'appareil, on porta au rouge d'abord le tube à l'oxyde de cuivre et ensuite la partie du premier tube où était la substance ; puis on chauffa aussi le sel ammoniac, de sorte qu'il fut sublimé par la substance incandescente, et sa partie non décomposée vint ensuite se condenser à l'extrémité froide du tube. Si de l'ammoniaque et de l'eau étaient mises en liberté, la première était fixée par les cristaux d'acide tartrique du tube le plus voisin, et cela sans formation d'eau, car les cristaux d'acide tartrique ($C^4H^6O^6$) forment, avec l'ammoniaque, du bitartrate d'ammonium :

$$C^4H^5(AzH^4)O^6 = C^8H^4O + HO.$$

L'eau formée par l'action du sel ammoniaque augmentera donc le poids du chlorure de calcium. Si dans cette opération il se dégage de l'hydrogène, il réduira l'oxyde de cuivre du troisième tube ; et comme l'eau formée est entraînée, la diminution de poids du tube donnera la quantité de l'hydrogène. Si de l'azote devient libre, il reste dans le tube gradué où il n'est pas absorbé par la potasse. Lorsque le sel ammoniac s'est déplacé en se sublimant, on continue à faire traverser l'appareil par de l'acide carbonique jusqu'à ce que toutes ses parties se soient refroidies, puis on le fait traverser pendant plusieurs heures par un courant d'air et, pendant ce temps, on chauffe légèrement, et à plusieurs reprises, la partie du premier tube où il n'y a que du sel ammoniac, pour chasser le carbonate d'ammoniaque qui pourrait s'être formé. On avait employé $1^{gr}.731$ de substance et $0^{gr}.786$ de sel ammoniac.

Avant et après l'expérience, les diverses parties de l'appareil avaient les poids suivants :

	Avant.	Après.	
Le tube contenant le sel ammoniac et la substance.	$36^{gr}.597$	$36^{gr}.539$	Diminution... $0^{gr}.058$
Le tube contenant l'acide tartrique et le chlorure de calcium.....	$39^{gr}.4377$	$39^{gr}.4960$	Augmentation. $0^{gr}.0538$
Le tube à l'oxyde de cuivre.....	$40^{gr}.1945$	$40^{gr}.1830$	Diminution... $0^{gr}.0115$

Le résidu dans le premier tube pesait $2^{gr}.459$ et se composait de $0^{gr}.6693$ de sel ammoniac qui avait été sublimé, et de $1^{gr}.7897$ d'outremer + chlorure de sodium, qui cèdent à l'eau une quantité de NaCl pouvant fournir $0^{gr}.312$ AgCl, correspondant à $0^{gr}.072$ Cl. Enfin, le tartrate acide d'ammoniaque, extrait par l'alcool de l'acide tartrique du second tube, pesait $0^{gr}.146$, c'est-à-dire qu'il y avait $0^{gr}.149$ d'ammoniaque. Le poids du tube avait augmenté de $0^{gr}.0583$; le chlorure de calcium avait donc fixé $0^{gr}.0434$ d'eau.

La diminution de poids du troisième tube, qui est de $0^{gr}.0115$, indique le poids de l'hydrogène dégagé, qui est de $0^{gr}.0014$.

Il ne passa pas d'azote dans le tube gradué.

Expliquons maintenant les nombres ainsi trouvés. $0^{gr}.6693$ de sel ammoniac se retrouvent à l'état inaltéré ; $0^{gr}.0468$ de ce sel, quantité qui correspond à l'ammoniaque fixée par l'acide tartrique, ont été décomposés en ammoniaque qui s'est dégagée et en acide chlorhydrique, dont un élément est resté fixé à l'outremer, et l'autre, combiné à l'oxygène, s'est dégagé à l'état d'eau. Le reste — $0^{gr}.0699$ de sel ammoniac — a été employé pour former de l'outremer. Je dis pour former de l'outremer, car il ne saurait être douteux que la quantité de sel ammoniac, qui donna de l'ammoniaque, n'ait été décomposée par le silicate double de soude et d'alumine qui constitue la plus grande partie du mélange de l'outremer. C'est ces $0^{gr}.0699$ de sel ammoniac dont il s'agit de connaître le mode de décomposition et la stabilité des éléments.

Ils renferment $0^{gr}.0464$ de chlore, $0^{gr}.0052$ d'hydrogène et $0^{gr}.0183$ d'azote. Du chlore a

été fixé sur l'outremer, car, d'après le calcul, le poids du chlore de tout le sel ammoniac entré en réaction est de $0^{gr}.0774$, tandis que l'eau de lavage de l'outremer n'en donne que $0^{gr}.077$.

Avec l'hydrogène, il s'est sans doute formé de l'eau, mais pas avec la totalité de ce gaz. $0^{gr}.0052$ d'hydrogène peuvent former $0^{gr}.0468$ d'eau, et l'augmentation du poids du chlorure de calcium ne montre que $0^{gr}.0434$ d'eau. Mais de ces $0^{gr}.0434$, une partie doit provenir de la décomposition de la quantité de sel ammoniac qui a donné de l'ammoniaque, et cette partie est de $0^{gr}.0079$ d'après l'équation :

$$2\,AzH^4Cl + NaO = 2\,NaCl + 2\,AzH^3 + H^2O.$$

En défalquant cette quantité, il reste, pour la réaction d'outremer, $0^{gr}.0355$ d'eau $= 0^{gr}.0039$ d'hydrogène.

Ensuite, l'oxyde de cuivre avait aussi perdu, par réduction, $0^{gr}.0115$ qui exigent $0^{gr}.0014$ d'hydrogène. On obtient ainsi $0^{gr}.0039 + 0^{gr}.0014 = 0^{gr}0053$ d'hydrogène (le calcul d'après le sel ammoniac donne $0^{gr}.0052$); or, $0^{gr}.0014$ sont à peu près le quart de ce nombre; d'où il résulte que la réaction du sel ammoniac était telle que les trois quarts de son hydrogène ont formé de l'eau et un quart s'est dégagé.

Considérons enfin les $0^{gr}.0183$ d'azote.

Comme le sel ammoniac a mis en liberté tout le chlore et tout l'hydrogène, les deux cas suivants sont possibles : ou l'azote s'est dégagé à l'état libre, ou il est resté dans l'outremer. A l'état gazeux, il aurait occupé un volume de $15^{cc}.5$ — volume qui n'est nullement inappréciable, et cependant on n'avait pas observé d'azote. Mais il ne peut pas non plus s'être échappé, car le produit obtenu avait le même poids que la substance employée :

On a employé :

Sel ammoniac.....	$0^{gr}.786$
Substance	$1^{gr}.731$
	$2^{gr}.517$

Après l'expérience :

Le contenu du premier tube pesait.....	$2^{gr}.4590$
L'ammoniaque du second tube.....	$0^{gr}.0149$
L'eau du second tube.....	$0^{gr}.0434$
L'oxyde de cuivre a perdu $0^{gr}.0135$ d'oxygène ou a consommé en hydrogène...	$0^{gr}.0014$
	$2^{gr}.5187$

c'est-à-dire, dans les limites d'erreurs négligeables, autant qu'il en a été employé : l'azote était donc à l'état combiné.

Expérience IV (214, 215, 229, 225, 223).

L'alumine, calcinée avec un excès de carbonate de soude, chasse, comme on sait, une quantité d'acide carbonique telle qu'il se forme $Na^2Al^2O^4$ ($NaO.Al^2O^3$). Ce fait s'est trouvé confirmé; car, $1^{gr}.808$ d'alumine (contenant $0^{gr}.042$ Fe^2O^3) retirés de l'outremer donnèrent, après une calcination d'une heure avec $6^{gr}.444$ Na^2CO^3, une masse fondue du poids de $7^{gr}.477$; perte, $0^{gr}.775$ CO^2. Le calcul donne :

$$CO^2 : Al^2O^3 = 0.775 : 1.8107.$$

$1^{gr}.306$ d'alumine obtenue avec de l'alun d'ammoniaque calciné, à laquelle l'acide sulfurique, qu'elle retient avec une grande force, avait été enlevé par calcination avec de la résine jusqu'à poids constant, donnèrent, après une calcination d'une heure avec $4^{gr}.908$ Na^2CO^3, $5^{gr}.665$ qui, pendant une calcination plusieurs fois répétée, ne changèrent plus de poids; perte, $0^{gr}.549$ CO^2. — $CO^2 : Al^2O^3 = 0.549 : 1.2825$.

De même, la silice, calcinée avec un excès de carbonate de soude, en chasse une quantité d'acide carbonique telle qu'il se forme Na^2SiO^3; $1^{gr}.291$ de poudre de quartz pur et exempt de fer, donnèrent, après une heure de calcination avec $5^{gr}.645$ Na^2CO^3, $6^{gr}.047$ de masse frittée, et après fusion sur l'éolipyle, $5^{gr}.958$; perte, $0^{gr}.978$ CO^2.

$$CO^2 : SiO^2 = 0.978 : 1.378.$$

Rigoureusement, il se serait formé $17\,Na^2O + 16\,SiO^2$, différence qui pourrait provenir de ce que l'acide carbonique, en se dégageant, aurait entraîné un peu de substance solide.

Le kaolin de la composition $H^2Al^2(SiO^4)^2$ ou (Al^2O^3, SiO^2, HO), dont l'analyse est donnée dans l'expérience VI, ne se comporte pas tout à fait avec le carbonate de soude de la manière qu'indique la formule, car il faut une action de la chaleur beaucoup plus prolongée pour que les deux éléments puissent être suffisamment saturés de soude.

$1^{gr}.213$ de kaolin calciné ($Al^2Si^2O^7$), dont $0^{gr}.5389$ Al^2O^3 et $0^{gr}.6531$ SiO^2, furent mélangés avec $3^{gr}.591$ Na^2CO^3 et calcinés.

100 parties de kaolin ont fait dégager :

Après 1 heure de calcination.....	46.74	parties CO^2.
— 1 1/2 — —	0.99	—
— 2 1/2 — —	2.48	—
— 3 1/2 — —	1.40	—
— 4 1/2 — —	1.31	—
— 6 » — —	1.24	—
— 7 » — —	0.50	—
— 8 » — —	0.49	—
Total.....	55.15	parties CO^2.

Dans une autre expérience, $2^{gr}.407$ de kaolin firent dégager de $5^{gr}.521$ Na^2CO^3, par une calcination d'une heure, $1^{gr}.0775$ CO^2, c'est-à-dire 44.76 parties d'acide carbonique pour 100 parties de kaolin.

Dans la formation de $Na^2Al^2O^4 + Na^2SiO^3$, 100 parties de kaolin auraient chassé 57.25 parties CO^2, et cela aurait aussi eu lieu si l'expérience avait encore été prolongée pendant plusieurs heures. Mais nous devons en conclure que la formation d'un composé plus pauvre en soude avait eu lieu au commencement. Pourrait-il résulter de ce qui suit que ce composé était $Na^2Al^2(SiO^4)^2$ ou $(NaO.SiO^2 + Al^2O^3.SiO^2)$?

La masse à demi-fondue qu'on obtint fut digérée avec de l'eau, dans laquelle une grande partie resta à l'état insoluble.

Dans le résidu séparé par le filtre, on trouva :

		D'après la formule $Na^2Al^2Si^2O^8$.
Na^2O.....	$0^{gr}.295$	$0^{gr}.309$
Al^2O^3.....	$0^{gr}.513$	$0^{gr}.513$
SiO^2.....	$0^{gr}.560$	$0^{gr}.618$

et dans l'eau de lavage, abstraction faite de l'excès de soude :

Na^2O.....	$0^{gr}.648$ pesés (1).
Al^2O^3.....	$0^{gr}.022$ —
SiO^2.....	$0^{gr}.093$ —

Il y avait donc, en dissolution dans la soude caustique, $1/24$ de l'alumine totale et $1/7$ de la silice totale, et la soude caustique était les $2/3$ de sa totalité.

Comme on le voit, les trois corps sont parfaitement propres à donner le composé connu $Na^2Al^2(SiO^4)^2$ ou $(NaO.SiO^2 + Al^2O^3.SiO^2)$; je crois, cependant, qu'ici cela n'a lieu qu'après l'action de l'eau et en vertu de son affinité pour la soude. Le composé lui-même, obtenu par la calcination de matières pesées rigoureusement, n'est pas non plus indifférent à l'eau, mais abandonne continuellement, pendant le lavage, de la soude qui entraîne avec elle un peu de silice et une trace d'alumine. Comme l'eau, après un lavage de toute une journée, bleuit encore la teinture de tournesol, le résidu se rapprochera de plus en plus de la composition Al^2SiO^5 ou $(Al^2O^3.SiO^2)$. La quantité analysée avait déjà commencé à se modifier dans ce sens, et elle y était encore secondée par l'action de la grande quantité de soude mise en liberté.

Expérience V (205, 206, 212, 213).

Outremer d'argent.

Une petite quantité d'une dissolution de nitrate d'argent est décomposée par une action prolongée de l'outremer, même à la température ordinaire; le liquide contient alors du so-

(1) 0.669 CO^2 = 0.943 Na^2O, et 0.943 — 0.259 = 0.648

dium et l'outremer de l'argent; dans ce cas, l'outremer conserve sa couleur. Si l'on fait réagir un excès de nitrate d'argent et si l'on fait digérer pendant longtemps au bain-marie, le résidu devient vert et ne contient plus que très-peu de sodium. Dans la liqueur se trouve un nitrate de soude $NaAzO^5$ et de l'argent est passé dans l'outremer vert. On pourrait en conclure directement que le corps bleu de l'outremer contient de la soude, si le silicate n'échangeait pas d'argent contre du sodium. Mais c'est le contraire qui a lieu. Pour établir la comparaison, je mets en regard les résultats du traitement de l'outremer et du composé $Na^2Al^2(SiO^4)^2$ par le nitrate d'argent, dans des conditions identiques.

a. Abandonnés ensemble pendant cinq jours à une température de 19 à 20° centigrades, et souvent agités pendant cet intervalle, les substances, préalablement calcinées, furent, après l'expérience, calcinées de nouveau et pesées pour constater qu'il n'y avait eu qu'un simple échange entre le sodium et l'argent.

$1^{gr}.952$ d'outremer, renfermant $0^{gr}.271$ de sodium et $3^{gr}.843$ $AgNO^5$, renfermant $2^{gr}.4415$ d'argent, ont donné $2^{gr}.144$ de résidu bleu. Augmentation de poids, $0^{gr}.192$; et de la liqueur filtrée on a retiré $2^{gr}.91$ AgCl, dans lesquels $2^{gr}.1917$ d'argent. La différence $0^{gr}.2498$ indique l'argent entré dans l'outremer et équivalant à $0^{gr}.0532$ ou $2^{gr}.72$ pour 100 de sodium qui, par suite, avaient été échangés par l'outremer contre l'argent, tandis que, d'après l'augmentation du poids de l'outremer et en tenant compte de l'argent fixé, le calcul donne 2.78 pour 100 de sodium; $^1/_5$ du sodium total a été échangé contre de l'argent.

$1^{gr}.678$ de silicate $Na^2Al^2(SiO^4)^2$, dans lesquels l'analyse a trouvé $0^{gr}.2228$ de sodium, et $3^{gr}.033$ de nitrate d'argent, dont $1^{gr}.9268$ argent, ont donné $2^{gr}.716$ de résidu blanc; augmentation de poids, $0^{gr}.038$. De la liqueur filtrée, on obtint $2^{gr}.5$ AgCl correspondant à $1^{gr}.882$ d'argent. La différence de $0^{gr}.0448$ indique l'argent entré dans le silicate et équivalant à $0^{gr}.0095$ ou 0.56 pour 100 de sodium qui, par suite, ont été échangés contre l'argent, tandis que, d'après l'augmentation du poids de la silice, on trouve 0.52 pour 100; donc, $^1/_5$ du sodium total a été échangé contre de l'argent.

b. Digérés pendant six heures au bain-marie et fréquemment agités :

$3^{gr}.483$ d'outremer contenant $0^{gr}4838$ de sodium et $7^{gr}.579$ de nitrate de soude, dont $4^{gr}.815$ argent, ont donné $4^{gr}.658$ de résidu vert; augmentation, $1^{gr}.175$; de la liqueur filtrée, on obtint $4^{gr}.408$ AgCl correspondant à $3^{gr}.32$ d'argent. La différence de $1^{gr}.495$ indique l'argent entré dans l'outremer et équivalant à $0^{gr}.3184$ ou 9.14 pour 100 de sodium qui, par suite, ont été remplacés dans l'outremer par de l'argent, tandis que, d'après l'augmentation de poids de l'outremer, le calcul donne 9.15 pour 100 de sodium; $^2/_5$ du sodium total ont donc été remplacés par de l'argent.

$1^{gr}.23$ de silicate contenant $0^{gr}.196$ de sodium et $2^{gr}.142$ de nitrate d'argent, parmi lesquels $1^{gr}.2714$ d'argent, donnèrent une liqueur filtrée, dont on obtint $1^{gr}.574$ AgCl correspondant à $1^{gr}.1054$ d'argent. Différence, $0^{gr}.086$ d'argent correspondant à $0^{gr}.0183$ ou 1.49 pour 100 de sodium; l'argent a donc remplacé $^1/_4$ du sodium total.

De ces expériences, il ressortait déjà suffisamment que le sodium devait nécessairement être un élément constitutif du corps bleu; mais on peut montrer que, dans la digestion de six heures, tout le bleu était transformé en ultramarinate d'argent. Le sel d'argent vert, en effet, a la propriété de perdre sa couleur, sans diminuer de poids, lorsqu'on le chauffe à une température voisine du rouge (le corps est alors d'un gris jaune, dû sans doute au fer qu'il renferme), tandis que, s'il renfermait encore une petite quantité d'ultramarinate de soude, il serait bleu ou bleuâtre. Après comme avant, c'est de l'ultramarinate d'argent; car, si on le calcine avec un poids égal de nitrate de soude, il se décompose et donne de l'ultramarinate de soude et du nitrate d'argent. La masse se couvre d'une pellicule très-mince d'argent très-blanc et, en la traitant par l'eau, elle apparaît à l'état d'outremer bleu.

Cette expérience acquiert un grand intérêt et une portée considérable lorsqu'au lieu du nitrate de soude on emploie du nitrate de potasse. On obtient alors, tous les autres phénomènes restant les mêmes, de l'ultramarinate de potasse vert. *L'outremer de potasse*, que l'on a vainement cherché pendant cinquante ans, existe donc; et il est permis d'espérer que, par des expériences comparatives sur l'action du soufre sur la soude et la potasse, on découvrira la réaction irrégulière qui empêche la formation de l'outremer de potasse.

Je m'arrêterai encore un instant sur les réactions précédentes. Il est évident que les deux corps en présence ne donnent pas tout à fait lieu à une double transformation ; car, dans ce cas, la liqueur filtrée, par exemple, de l'outremer de soude régénéré, devrait contenir du nitrate d'argent, tandis qu'elle ne contient pas d'argent. La masse écume pendant la calcination, et l'outremer lavé est, abstraction faite de l'argent blanc, d'une couleur intense comme celle de l'outremer employé, mais qui n'est pas d'un bleu pur, de sorte qu'on peut admettre la présence d'un peu de sulfure d'argent. Une certaine quantité d'ultramarinate d'argent se décompose donc en formant du sulfure d'argent et beaucoup d'azote qui réduit tout le reste d'oxyde d'argent, vu que tout le silicium, tout l'aluminium, tout le soufre restant, et peut-être aussi l'azote de la partie décomposée de l'ultramarinate d'argent, se sont réduits en même temps que l'acide nitrique. De même, en faisant abstraction de l'argent interposé, la couleur de l'outremer de potasse n'est pas non plus d'un vert pur, mais un peu noire.

On a essayé de produire de l'outremer de plomb, de zinc et de mercure, en procédant avec l'acétate de plomb, le sulfate de zinc et le cyanure de mercure, comme on a fait pour le nitrate d'argent ; mais on n'obtint que des résultats incertains, car ces métaux n'ont pu être échangés que contre 2, 4, 6 et 0.9 pour 100 du sodium de l'outremer, de sorte que le zinc seul paraît pouvoir, par cette méthode, former de l'outremer de zinc.

Expérience VI (223).

Préparation connue et l'outremer qui en résulte. Il m'importait de savoir si la présence de l'azote, dans l'alumine et la silice séparées de l'outremer, peut être démontrée analytiquement. Si l'aluminium et le silicium de l'ultramarinate de soude, dissociés par de l'acide à l'état de $4\,Al^2O^3 + 8\,AlAz^2$ et de $4\,SiO^2 + 2\,SiAz^2$, sont indûment pesés comme alumine et silice, le poids trouvé pour l'aluminium doit être trop élevé et celui du silicium trop faible ; on pourrait donc, en connaissant la véritable dose de ces deux corps, constater une différence. Mais comme dans l'outremer, par exemple (Expérience Ire), qui a donné dans l'ultramarinate de soude 9.37 pour 100 d'aluminium et 5.13 pour 100 de silicium, on n'aurait trouvé par le calcul que 0.24 pour 100 d'aluminium en plus et 0.23 de silicium en moins, ou 1.78 pour 100 de l'aluminium total en plus et 0.53 pour 100 du silicium total en moins ; l'expérience avait besoin d'être faite avec le plus grand soin.

J'ai préféré ne pas employer de la matière pure, qu'il est difficile de se procurer en quantité un peu considérable ; j'ai analysé la matière à l'état brut, ce qui a eu en même temps l'avantage de m'apprendre que les mêmes erreurs qui se présentent dans l'outremer se reproduisent aussi pour sa matière brute et, par suite, ne peuvent influencer les résultats. Tout ce qui était porté sur la balance était ensuite dosé au point de vue des impuretés.

a. Le kaolin (le china clair du commerce) blanc, jaunâtre après calcination, perdit par la calcination à l'état sec 13.10 pour 100 d'eau. Une grande quantité de ce kaolin ne faisait sentir aucun grain de sable sous le pistil ni au débourbage. La décomposition a été faite par le carbonate de soude. On obtint :

Al^2O^3	44.46	pour 100.
Fe^2O^3	1.20	—
CuO	0.11	—
CaO	0.10	—
SiO^2	53.84	—
	99.71	

et des traces de manganèse. Le fer, bien qu'il existe à l'état de sous-oxyde, a été considéré comme s'il était à l'état d'oxyde, pour l'accord avec ce qui va suivre.

Al^2O^3 : SiO^2 a été trouvé égal à 1 : 2.008 molécules.

b. Du carbonate de soude, exempt d'alumine, mais contenant des traces de silice qui ne peuvent pas être déterminées, a donné :

Na^2CO^3	97,52	pour 100.
Na^2SO^4	1.59	—
NaCl	0.86	—
	99.97	

La préparation a été formée de :

Kaolin calciné, dans lequel 8gr.3708 d'aluminium et 9gr.2013 de silicium.....	35gr.32
Carbonate de soude calciné, contenant 11gr.67 de sodium.....	27gr.03
Soufre pur.....	40gr.76
Colophane qui brûlait sans résidu.....	6gr.76
	109gr.87

L'outremer obtenu avec cette matière a donné :

	Trouvé.	Employé.	Trouvé.	
Na...	0gr.9758	0gr.9758	.....	
Al...	0gr.7161	0gr.6999	0gr.0162 = 2.26	pour 100 de l'aluminium total, de différence en plus.
Si...	0gr.7536	0gr 7694	0gr.0158 = 2.1	— de silicium total, de différence en moins.

Mais ceci prouve seulement que l'analyse n'est pas assez rigoureuse pour faire connaître avec précision si la différence doit être portée entièrement sur le compte de l'azote négligé ; rien ne prouve que de la silice n'a pas été entraînée par l'alumine ou *vice versa*. C'est plutôt le contraire qui est démontré, car, dans l'analyse du kaolin, il a été procédé identiquement comme pour celle de l'outremer, et l'excès d'aluminium devrait y être beaucoup plus grand que le manque de silicium ; or, d'après les nombres obtenus pour l'ultramarinate, nous trouvons, au contraire, que dans l'outremer l'aluminium aurait dû peser 0.91 pour 100 seulement de moins et le silicium 0.52 pour 100 de plus.

Mais, d'après le même fait, il serait aussi possible que, pendant la préparation de l'outremer, une partie de l'ultramarinate de soude y fût déjà de nouveau détruite ; la dose d'azote serait alors plus grande que ne l'accuse celle du soufre — hypothèse qui, vu les grandes difficultés de la production en petit, est presque probable.

Dans l'outremer obtenu et lavé, j'ai trouvé :

Na.....	17.90 pour 100.
Al.....	16.46 —
Si.....	17.32 —
S.....	6.81 —
$Fe^2O^3 . CaO . CuO$.....	0.97 —

Expérience VII (38).

Rapport du soufre qui fournit de l'acide sulfhydrique au soufre séparé à l'état libre.

De l'outremer fut arrosé d'émétique et décomposé par l'acide tartrique ; la liqueur filtrée contenait un peu d'acide sulfurique, qui fut pesé à l'état de sulfate de baryte. Le résidu, lavé avec soin, fut extrait avec du sulfure de sodium frais et la solution décomposée par de l'acide. Le précipité de sulfure d'antimoine et de soufre fut séché et pesé, et on détermina la quantité de sulfure d'antimoine. Le reste fut séché et le soufre fut extrait au moyen du sulfure de carbone et pesé après l'évaporation de ce liquide.

4gr.012 d'outremer donnèrent.....	0.281 Sb^2S^3 = 0gr.0803 S	= 2.00 pour 100 S
Le soufre, précipité en même temps que le sulfure d'antimoine, qui fut aussi dissous par Na^2S pesa.....	0gr.0590	
et en ajoutant.....	0gr.3265	
de soufre extrait par le sulfure de carbone, on a :		
Soufre extrait par l'acide.....	0gr.3855 S	= 9.61 —
Enfin, dans l'eau de lavage, il y a.....	0.074 $BaSO^4$ = 0gr.0101 S	= 0.25 —
		11.86 pour 100 S

contre 11.76 pour 100 de soufre obtenus par oxydation du nitre et de la soude caustique.

Ici $^1/_6$ du soufre se trouve donc à l'état d'acide sulfhydrique.

Expérience VIII (148).

Produits de la réaction de la résine sur le soufre et le carbonate de soude sous l'influence de la chaleur.

53 parties de carbonate de soude, 80 parties de soufre et 10 parties de résine, ou un mélange dans les proportions trouvées dans les préparations de fabrique, furent, pendant deux heures, chauffées très-doucement et non jusqu'au rouge. La masse, volumineuse et boursouflée, s'est dissoute avec une coloration vert brun et laissa un résidu noir.

La solution décolorée par la digestion avec de l'oxyde de cuivre fut divisée en quatre parties égales.

Une partie fut transformée en sulfate de soude, auquel correspondaient, pour le tout, 0^{gr}.341 de sodium.

Deux parties furent saturées avec de l'acide normal et donnèrent, pour le tout, 0^{gr}.036 de sodium.

La même solution, devenue neutre, exigea une quantité d'iode qui indiquait 0^{gr}.507 $Na^2S^2O^5$ et, pour la totalité, une quantité de sodium de 0^{gr}.295.

Enfin, la quatrième partie de la solution, acidulée avec du chlorure de baryum, donna un trouble de soufre et de sulfate de baryte.

L'oxyde de cuivre fournit, par extraction avec du sulfure de carbone, 0^{gr}.133 de soufre, qui avaient été combinés avec les 0^{gr}.036 de sodium à l'état de pentasulfure.

Trouvé.					
0^{gr}.036	de sodium dans	0^{gr}.161	Na^2S^5 donnent	13.4	pour 100.
0^{gr}.295	—	1^{gr}.013	$Na^2S^2O^3$ —	84.2	—
0^{gr}.010	—	0^{gr}.030	Na^2SO^4 —	2.4	—
0^{gr}.341	de sodium dans	1^{gr}.204		100.0	pour 100.

Le résidu noir, chauffé presque au rouge, pesait 0^{gr}.218; il avait l'aspect du charbon, mais il contenait essentiellement du soufre; car, calciné au contact de l'air, il brûla avec une forte odeur d'acide sulfureux et laissa un résidu de 0^{gr}.007 Na^2SO^4.

Le produit de l'action de la chaleur sur le soufre, le carbonate de soude et la résine consiste donc en hyposulfite de soude et un peu de pentasulfure de sodium, ce qui est conforme à la réaction de la solution sur les acides : dans le premier instant, se dégage de l'acide sulfhydrique, dont l'odeur cependant est bientôt remplacée par celle de l'acide sulfureux, pendant que la solution se trouble dès le commencement; en même temps, un peu de goudron contenu dans la liqueur se sépare rapidement.

Expérience IX.

La question de savoir combien il se forme, dans la réaction, de sel de Glauber, est résolue par les données suivantes :

L'outremer d'une fabrique contenait environ 18.95 pour 100 de silicium et 13.14 pour 100 de sodium; la préparation pour l'obtenir renfermait près de 18.95 pour 100 de silicium et 21.95 pour 100 de sodium, distribués de la manière suivante, dans :

Na^2CO^3	18.04	pour 100	de sodium.
Na^2SO^4	2.49	—	—
NaCl.	0.46	—	—
Na^2SiO^3	0.96	—	—
	21.95	pour 100	de sodium.

8.81 pour 100 de l'outremer brut ont donc été enlevés, puisque, après le lavage, celui-ci ne contenait plus que 13.14 pour 100 de sodium, au lieu des 21.95 pour 100 employés. Ces 8.81 pour 100 étaient dans la solution principalement à l'état de sel de Glauber; il y avait, en outre, environ 0.05 pour 100 de sel de Glauber, et moins encore d'alumine, puis du sel marin, de la soude et de l'hyposulfite de soude.

L'outremer contenait dans son ultramarinate de soude 8.45 pour 100 de sodium, ou d'après l'égalité :

$$Al^2S\,S^2O^3Na^2S \text{ (corps A)} + Na^2O \text{ du silicate} + 6O \text{ de l'air} = Al^2Si\,S^2O^6Na^2 \text{ (corps B)} + Na^2SO^4$$

la même quantité, c'est-à-dire 8.45 pour 100, se transformerait en sel de Glauber.

Il n'est donc pas nécessaire d'employer, pour ce sel, une autre source encore que celle qu'exige la combustion du soufre pour que le corps B soit réductible et accessible à l'azote.

NOTICES DIVERSES.

Que devient la boussole circulaire?

Cette question nous est adressée, et nous allons y répondre. Nos lecteurs n'ont pas oublié que Son Excellence le Ministre de la marine ayant ordonné de mettre la boussole circulaire, imaginée par M. Émile Duchemin, en essai sur l'aviso le *Faon*, un rapport des plus favorables fut la conséquence de cette décision. La sensibilité de la nouvelle boussole ne laissa rien à désirer. Elle fut en cela supérieure à celle à aiguille. Les oscillations que le cercle exécutait à la mer autour de sa position d'équilibre se trouvèrent être moins grandes que celles de la rose ordinaire, à cause sans doute de l'égalité du moment d'inertie dans tous les sens. La stabilité magnétique fut elle-même déclarée très-satisfaisante. Le rapport concluait ainsi : « Comme « rose de beau temps, la boussole circulaire est excellente, car elle ne dort pas; comme rose « de gros temps, elle offre une stabilité mécanique qui, jointe à sa stabilité magnétique, doit « la faire préférer à la boussole ordinaire. »

Le Ministre crut devoir, par suite de ce rapport, ordonner d'autres expériences. Elles viennent d'être faites en dehors de l'inventeur, sur les côtes d'Afrique, à bord de la frégate cuirassée la *Savoie*, et de donner lieu à un deuxième rapport favorable. Les conclusions de la Commission tendent à l'adoption de la boussole circulaire dans le compas liquide de nos bâtiments : « Ce dernier, » est-il dit en parlant du compas liquide, « à qui son manque de « sensibilité enlève toute précision, sans perdre aucune de ses qualités à la mer, acquerrait « ainsi l'exactitude d'indication qui lui fait défaut. » Il est donc de plus en plus évident que l'invention de M. Duchemin s'affirme, qu'elle constitue une idée et un véritable progrès. Nous avons, du reste, sous les yeux une lettre datée de Mers-el-Kebir, signée par un officier supérieur de la marine, qui a suivi les essais de la *Savoie;* nous y lisons que le compas Duchemin est plus sensible que l'ancien : « Il donnerait, » est-il dit, « des résultats bien « supérieurs s'il était employé comme compas liquide. » Une autre lettre, écrite à bord du vaisseau-école *Alexandre,* dit : « Ce compas deviendra réglementaire dans la marine, croyez- « le bien. » Enfin, nous avons pu, en l'absence de M. Duchemin, contrôler nos renseignements, et nous devons dire qu'on espère avec nous, au ministère, que l'Amiral-Ministre trouvera le moyen de récompenser, honorifiquement au moins, l'auteur de la boussole française, déjà connu par ses autres travaux.

Dr Q.

Sur la proposition du Ministre de l'agriculture et du commerce, le Président de la République a nommé, en date du 5 août 1874 (*Journal officiel* du 7 août), M. de Luynes, professeur au Conservatoire des arts et métiers et un des membres du jury de l'Exposition universelle de Vienne, chevalier de la Légion d'honneur.

M. de Luynes est attaché depuis vingt-deux ans à l'instruction publique et avait été oublié dans les diverses promotions qui ont eu lieu depuis dix ans. — On le croyait généralement décoré.

Mercredi 23 septembre, à Breslau, à la suite du Congrès des naturalistes et médecins allemands, M. le professeur Reclam, un des principaux promoteurs de la crémation (1), a fait

(1) Voir *Moniteur scientifique*, mai, p. 484.

brûler à l'usine à gaz un corps humain ; jusqu'ici, dans ses expériences, il n'employait que des cadavres d'animaux. L'opération a duré deux heures dix minutes et n'a coûté que 1 fr. 75 de combustible. Le résidu, une poudre blanchâtre, pesait 3 livres.

BREVETS D'INVENTION.

Note sur la préparation de matières lubrifiantes pour machines, wagons et voitures, par le procédé de M. J. Persoz.

(Brevet du 3 novembre 1873, n° 101,018.)

Les matières lubrifiantes destinées au graissage des voitures, des wagons, des machines, etc., doivent satisfaire à certaines conditions particulières, présenter parfois beaucoup de consistance, en même temps que de douceur, avoir des points de fusion et de congélation déterminés.

La question ne serait peut-être pas difficile à résoudre, eu égard à la grande variété des corps gras connus, si l'on ne se trouvait limité dans leur choix par l'obligation d'arriver à des produits très-bon marché, condition exigée impérieusement par une consommation journalière considérable ; encore l'élévation de prix des matières premières amène-t-elle à modifier fréquemment la composition de ces mélanges lubrifiants. Il s'ensuit que, tandis qu'on a pu employer à une certaine époque des matières empruntées exclusivement à la catégorie des substances grasses proprement dites, on s'est vu conduit peu à peu à incorporer dans ces graisses des résines, des savons gras ou résineux, des huiles lourdes de différentes provenances, des sels minéraux (talc, sulfate de baryte, plâtre, etc.), des matières également douces au toucher pouvant servir à abaisser d'une façon notable le prix de revient.

Aujourd'hui ces matières minérales sont employées en si grande abondance, que le consommateur est souvent obligé de se prémunir contre l'abus qu'en font certains fabricants.

Quelles que soient les proportions et la nature des produits utilisés jusqu'à ce jour à la fabrication des graisses, on peut avancer que ces produits sont simplement malaxés et broyés ensemble, et nous ferons cette importante remarque que les savons destinés à donner à la masse plus de consistance et à diminuer sa fusibilité y sont ajoutés déjà formés à l'avance. Il y a donc introduction de savon dans le mélange, mais non saponification de ce mélange, et il serait difficile d'épaissir de la sorte des substances huileuses en proportions un peu élevées.

Le nouveau procédé, breveté par M. Persoz, a pour but d'agrandir sensiblement le choix des produits pouvant servir à la fabrication des matières lubrifiantes et d'utiliser à cet effet, en quantité considérable, des résidus d'une valeur minime, tels que les huiles lourdes et les brais liquides des divers goudrons de pétrole, de schiste, de houille, etc.

Il consiste, d'une manière générale, à dissoudre dans l'une ou l'autre de ces huiles lourdes minérales, ou dans leur mélange, une certaine proportion de corps gras et mieux d'acide gras, ou encore des résines, et à former un savon au sein de la masse liquide par l'addition d'un alcali ou d'un mélange alcalin caustique, en favorisant, si besoin est, la réaction à l'aide de la chaleur. L'huile minérale se trouve ainsi emprisonnée en quelque sorte par le savon gras ou résineux formé dans un très-grand état de division, devient épaisse, compacte, et acquiert la consistance voulue pour être utilisée au graissage.

Pour opérer cette saponification avec une très-grande facilité, l'auteur utilise de préférence, comme acide gras, l'*acide oléique* brut obtenu industriellement dans la fabrication de l'acide stéarique, et, comme alcalis, la *soude* et la *chaux* délayées avec de l'eau.

L'oléate de chaux, comme d'ailleurs tous les oléates alcalino-terreux, présente ce caractère particulier d'être fusible à une chaleur modérée. Il doit donc se ramollir au contact des organes des machines en mouvement et se comporter comme le ferait une graisse proprement dite.

Au contraire, l'oléate de soude ne jouissant pas de cette propriété, il sera possible, en substituant plus ou moins de soude caustique à la chaux lors de la saponification, de faire varier le degré de fusibilité du mélange, suivant la destination et surtout selon la saison.

Il est presque superflu de faire remarquer qu'en changeant les proportions d'acide gras, et, par conséquent, de savon, on pourra obtenir des produits de consistances très-diverses et appropriés à tel ou tel usage. A tous ces points de vue, nous pensons que le procédé imaginé par M. Persoz peut rendre de grands services, car il permettra de satisfaire aux exigences de la consommation, tout en donnant aux fabricants de grandes facilités.

Rien n'est plus simple, en effet, que l'application de ce procédé. Il suffit, pour obtenir une graisse, d'introduire de l'acide oléique dans une huile lourde, d'agiter, de verser rapidement la proportion voulue d'alcali, puis d'agiter à nouveau jusqu'à ce que la saponification se soit effectuée dans toute la masse, ce qui a lieu au bout de peu d'instants.

Une partie de l'eau qui a servi à délayer l'alcali reste incorporée dans le mélange; l'excédant se sépare et vient se rassembler au-dessus de la graisse, de sorte qu'on peut l'enlever par décantation.

L'addition d'un peu de résine à l'huile lourde minérale permet d'obtenir, avec une même quantité d'acide oléique, des produits beaucoup plus consistants; mais on ne peut employer cette matière qu'avec précaution, parce qu'elle rend les graisses très-liantes, et il faut éviter qu'elles *arrachent*.

L'auteur fait remarquer que son procédé peut s'appliquer aussi à la fabrication rapide des savons à base de soude ou de potasse. Dans ce cas, on dissout l'acide oléique dans une huile légère, on le sature par l'alcali caustique et on élimine le dissolvant par distillation ou par entraînement mécanique à l'aide de la vapeur. Le savon peut être coulé en mises au sortir de la cuve-alambic.

Nous ignorons quel avenir peut être réservé à cette application particulière du procédé, qui nous paraît, d'ailleurs, fort originale. CHARLES GIRARD.

PUBLICATIONS NOUVELLES.

De l'exploitation des soufres; par JULES BRUNFAUT, ingénieur civil. — 1 volume grand in-8° de 619 pages, avec un grand nombre de gravures et 4 cartes hors texte en chromolithographie. — 2me édition. — Prix : 15 francs. — Chez AMBROISE LEFÈVRE, éditeur, 47, quai des Grands-Augustins.

Cet ouvrage, très-utile à consulter par la grande industrie des produits chimiques dont l'achat du soufre forme la base principale, est divisé en sept parties.

La première partie est consacrée aux considérations générales.

La seconde partie traite de la législation et des règlements qui régissent les mines de soufre.

La troisième partie donne la description topographique et géologique des terrains où se rencontre le soufre.

La quatrième partie traite du soufre et des roches qui l'accompagnent.

La cinquième partie donne la description des bassins sulfurifères de Vaucluse, de la Haute-Italie, des Romagnes, de la Toscane, des anciens Etats du pape, de la zône volcanique, de l'Italie méridionale et de la Sicile.

La sixième partie traite de l'exploitation minière et des moyens employés dans les exploitations siciliennes, romagnoles et dans les bassins toscans, romains et vauclusiens.

La septième partie, qui traite de la fabrication du soufre, décrit, après un historique :

1° La liquéfaction du soufre en brûlant une partie du soufre contenu dans le minerai;
2° La liquéfaction par l'emploi de foyers, ou chauffe par voie de contact;
3° La liquéfaction du soufre par la vapeur d'eau;
4° La liquéfaction par l'emploi du sulfure de carbone;
5° La fabrication du soufre en fleurs et en canons;
6° D'un projet de fabrication sur les solfatares de l'acide sulfurique, du sulfate et du carbonate de soude.

Cet ouvrage, très-bien fait, se recommande à tous les fabricants de produits chimiques.

Erratum.

Numéro de septembre, page 867, ligne 14, *au lieu de* : 2 mètres, *lisez* : 4 mètres.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

47238 PARIS. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE, et COCK, rue de Rivoli, 144.

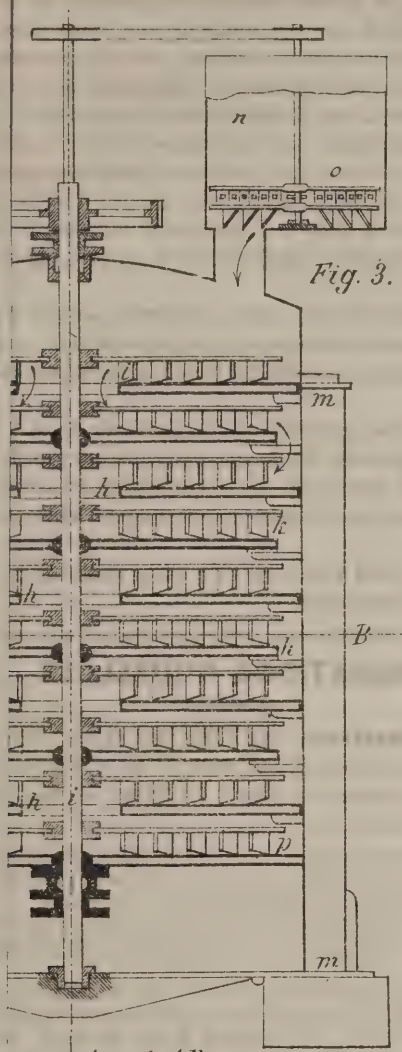


Fig. 3.

ipe suivant AB.

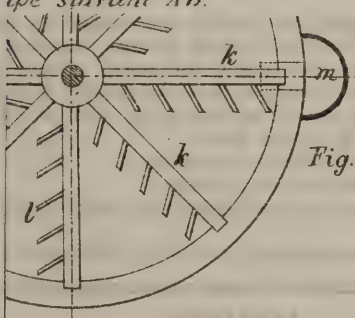
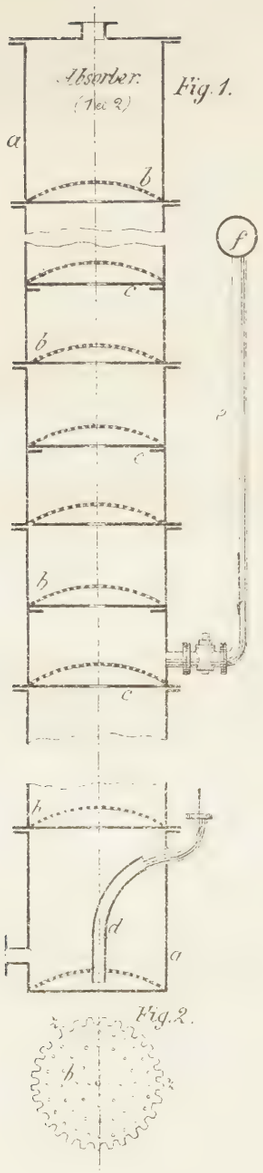
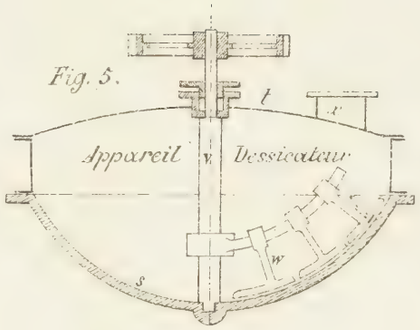


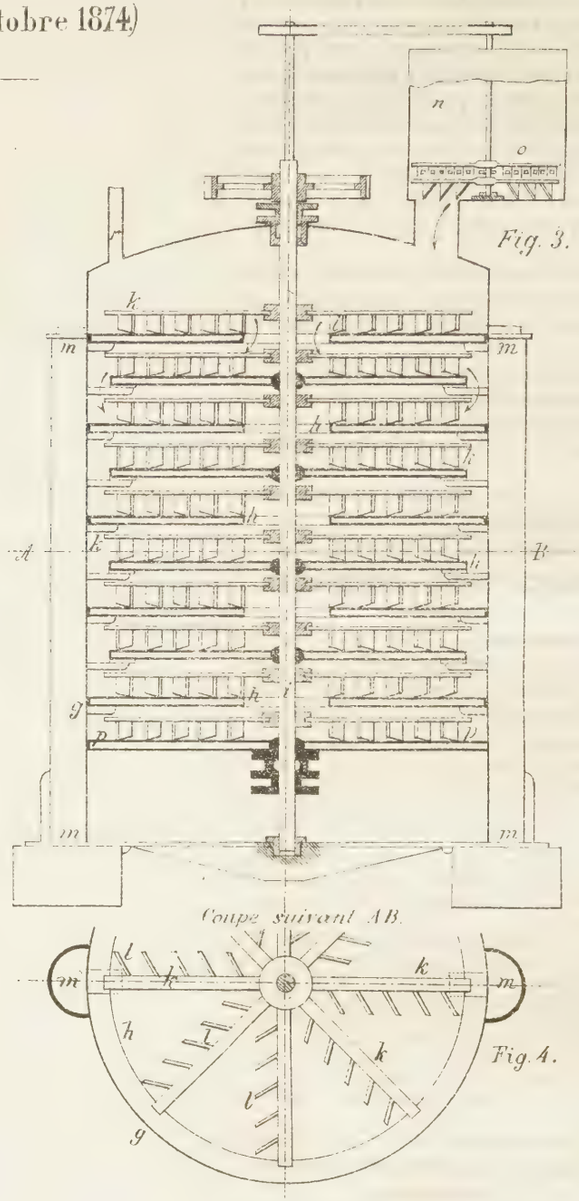
Fig. 4.

APPAREILS DE Mr SOLVAY, POUR LA FABRICATION
DE LA SOUDE PAR L'AMMONIAQUE.

(Moniteur-scientifique. Octobre 1874)







Lith Hermet, 7, pas Dauphine, Paris

LIBERTÉ. — ÉGALITÉ. — FRATERNITÉ.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE.

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES.

Travaux publiés à l'étranger.

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES.

JOURNAL MENSUEL.

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.

On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

395e Livraison. NOVEMBRE. Année 1874.

Avis aux Abonnés.

Nous prions nos Abonnés de l'étranger de vouloir bien faire renouveler de suite, par leurs correspondants, leur abonnement pour 1875, le premier numéro de l'année prochaine devant paraître le 1er janvier.

Dr Q.

SOMMAIRE.

Pages

Une nouvelle physiologie ; par M. Ch. Blondeau 981

Les origines de nos maladies 981

Applications de l'indigo à la teinture et à l'impression ; par M. A. Schultz 994

Sur les conditions de la formation du borax octaédrique ; par M. D. Gernez 1011

Procédé pour doser la caféine dans le thé ; par M. R. Weyrich 1013

Mémoire sur les expériences de la boussole circulaire, faites à bord de l'aviso-école le *Faon* et de la frégate cuirassée la *Savoie* ; par M. Émile Duchemin 1016

Revue de quelques appareils à l'usage des laboratoires ; par M. Aug. Guerout 1020

Faits pour servir à la connaissance du chloral ; par M. O. Wallace. 1024

Sur une nouvelle classe de matières explosives, qui ne font pas explosion pendant leur fabrication, leur conservation et leur transport 1031

Changement spontané dans les propriétés de l'essence de vanille 1040

La Philosophie naturelle en Angleterre et en France ; par M. le docteur Guardia 1041

Académie des sciences 1053

SÉANCE DU 21 SEPTEMBRE. — Substitution du sulfo-carbonate de baryte au sulfo-carbonate de potasse ; par M. P. Thenard. — Sur une nouvelle machine pneumatique ; par M. de Las Marismas. — De l'action des liquides alimentaires ou médicamenteux sur les vases en étain contenant du plomb ; par M. Fordos. — Recherches

Pages

sur les matières colorantes de la garance ; par M. Rosenstiehl. — Réponse de M. Garrigou à M. Filhol, en attendant la réponse de M. Filhol à M. Garrigou. — *Idem.*, en ce qui concerne M. Balbiani et M. Lichstenstein. — M. Paul Thenard annonce que le Phylloxera est vivement surveillé par le préfet de Saône-et-Loire. — Les œuvres d'Abel. — Du rôle des gaz dans la coagulation du sang (suite) ; par MM. E. Mathieu et V. Urbain, etc., etc..... 1053

Séance du 28 Septembre. — Annonce de la mort de M. Élie de Beaumont. Lecture des discours prononcés sur sa tombe. M. le président lève ensuite la séance. — L'abbé Moigno fait l'éloge de M. E. de Beaumont, ou plutôt le sien, dans son journal *Les Mondes*..... 1056

Séance du 5 Octobre. — M. Cahours présente avec éloges le deuxième volume de sa *Chimie organique*. — Une Commission est nommée pour décider ce qu'on fera des 40,000 francs de M. Vaillant. — Rapport de M. Bouley sur la machine frigorifique de M. Ch. Tellier. — Sur la température du Soleil ; par M. Violle. — Sur la synthèse de la purpurine et de quelques matières colorantes analogues ; par M. A. de Rosenstiehl. — Méthode de dosage du cuivre ; par M. P. Lagrange. — Expériences faites sur le Phylloxera ; par MM. Mouillefer et Ad. Rommier. — Le suc d'euphorbe proposé par M. Balme. — Le liquide de M. Dumortier. — Nouvelles des expéditions parties pour observer le passage de Vénus, etc., etc..... 1056

Séance du 12 Octobre. — Communication relative à la destruction du Phylloxera ; par M. Dumas. — Le triomphe du sulfo-carbonate de potasse et du goudron de M. Petit. — Sur l'emploi de la teinture de gaïac pour apprécier la pureté du kirschenwasser ; par M. Boussingault. — M. Rault de la Marinière adresse une Note relative aux ravages produits par une trombe, le 30 septembre dernier. — M. Nordenskiold annonce qu'une souscription vient d'être ouverte par l'Académie des sciences de Stockholm pour publier les œuvres de Scheele. — Souscription de la Société de pharmacie de la même ville pour élever, en outre, un monument à ce grand chimiste. — Souscriptions capitalisées chez M. Genevoix, à Paris..... 1059

Revue des méthodes d'analyse de produits industriels ; par M. A.-G. Pouchet..... 1061

Note sur la solubilité des phosphates ; par M. J. Joffre..... 1065

De la formation des mélasses ; par M. F. Anthon..... 1066

Sur la préparation de la safranine ; par M. A. Ott..... 1068

Brevets d'invention..... 1069

Publications nouvelles..... 1071

Les grandes Usines ; par M. Turgan..... 1072

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Traité complet de l'acide phénique appliqué à la médecine ; par M. le docteur Déclat. — 2e édition. 1 gros vol. in-12, de 1,070 pages. — Prix : 7 francs.

Cet ouvrage, le plus complet que l'on ait écrit sur ce précieux médicament, auquel M. Déclat a consacré dix années d'études et d'observations cliniques, est destiné à un grand succès et nous doutons qu'il puisse y être ajouté beaucoup de faits nouveaux.

Pour donner une idée de tous les matériaux que renferme ce livre, il faudrait en reproduire la table, raisonnée et très-bien faite, qui le termine et qui ne forme pas moins de 8 pages.

Nous ne pouvons qu'engager les médecins à se procurer cette seconde édition. Le prix en est très-bas et à la portée de toutes les bourses, et l'utilité d'un pareil Traité, le seul qui existe sur ce sujet, ne sera contestée par personne.

En vente chez M. Lemerre, libraire-éditeur, passage Choiseul, 27 et 29, à Paris.

UNE NOUVELLE PHYSIOLOGIE [1].

Par M. Ch. Blondeau.

LES ORIGINES DE NOS MALADIES (2).

Dans l'état actuel, la médecine ne saurait être considérée comme une science exacte : on ne doit l'envisager que comme un art expérimental, une sorte d'empirisme pouvant servir de guide au praticien, lequel, à défaut d'une règle générale qui puisse le diriger d'une manière certaine, est heureux quand il peut constater que la maladie qu'il a à traiter présente des analogies avec des cas semblables qu'il a eu l'occasion d'observer, et qu'il est parvenu à guérir en employant des remèdes dont il ignore complétement le mode d'action, mais dont il a pu reconnaître l'efficacité.

Un tel procédé n'est pas scientifique, et ce n'est pas en effet celui que l'on suit lorsqu'on veut mettre en pratique les données d'une science exacte.

Le physicien qui connait les lois auxquelles est soumise la vapeur dans le développement de sa force élastique, et qui sait que sa tension varie avec l'élévation de la température, lorsqu'il veut employer cette force à mettre une machine en mouvement, est obligé de tenir compte des variations qu'elle peut éprouver dans son élasticité, s'il veut pouvoir régler son action. Aussi aura-t-il soin de munir la chaudière qui doit contenir la vapeur d'une soupape qui l'empêchera d'éclater; il chargera cette soupape de poids convenables afin de faire qu'elle ne se soulève que lorsqu'elle aura atteint le degré de tension, passé lequel elle pourrait apporter de graves perturbations dans le mécanisme qu'elle est chargée de maintenir en mouvement. Dans le cas actuel, tout est prévu, tout est calculé, et la résistance de la chaudière, et la force que peut prendre la vapeur qu'elle est destinée à contenir, et si, contrairement à toute prévision, la machine vient à se déranger dans sa marche, on connaît la cause de la perturbation, et il devient facile d'y porter remède.

Le corps humain constitue également une machine très-compliquée dont l'anatomie nous a décrit les différents rouages, mais dont on ne connaît qu'imparfaitement la force qui les met en mouvement. Dans les circonstances ordinaires, ce mécanisme fonctionne avec la plus grande régularité, mais comme il est soumis à une foule de circonstances qui peuvent entraver sa marche, il est exposé à se déranger fréquemment, et il devient alors très-difficile de remédier aux anomalies qu'il présente, puisqu'on ignore la cause qui les produit. On est forcé, dans ce cas, de faire des essais, et de suivre les conseils d'un empirisme trop souvent aveugle, qui aggrave le mal en cherchant à l'enrayer. Tant que le médecin ne connaîtra pas la manière dont agit la force vitale pour déterminer le fonctionnement des organes, il sera dans la position d'un ingénieur qui ignorerait les lois auxquelles est soumise la force élastique de la vapeur, et qui néanmoins serait chargé de diriger la marche d'une machine à vapeur et de prescrire les moyens à employer pour prévenir et porter remède aux perturbations qui peuvent se produire.

C'est pour essayer de donner une base scientifique à l'art de guérir, que nous allons faire connaître les recherches que nous avons entreprises sur un sujet auquel tout le monde porte intérêt, car tout le monde est intéressé à connaître les causes de nos maladies et les moyens d'y remédier.

Pour parvenir à se rendre compte des causes qui peuvent compromettre notre existence, il faut d'abord reconnaître qu'il existe en nous deux vies, qui, encore bien qu'elles fonctionnent simultanément et réagissent l'une sur l'autre, sont cependant indépendantes, et peuvent l'une et l'autre être atteintes par des influences spéciales. Nous les désignerons

(1) Voir le numéro du *Moniteur scientifique* des mois d'avril et d'août 1874.

(2) Suite de l'article sur le sang.

en les considérant isolément, sous le nom de *vie cellulaire* sous la dépendance de laquelle est placé tout ce qui concerne l'existence des cellules, et de *vie individuelle ou organique*, laquelle fonctionne sous l'influence du système nerveux, principe moteur de tous les organes. La vie cellulaire est la première à se manifester dans l'être vivant, avant même que son organisation soit achevée : c'est elle seule qui l'anime pendant la période embryonnaire, et qui persiste encore lorsque la vie organique a disparu, ainsi que cela est rendu manifeste par la sécrétion de certains produits qui prennent naissance dans l'économie alors que toute sensibilité est éteinte et que tout mouvement a disparu. La vie cellulaire agit donc pendant tout le cours de l'existence : c'est à elle que les globules du sang doivent leur incontestable vitalité, et les glandes la faculté de sécréter les produits élaborés dans l'intérieur des cellules. Les substances qui s'attaquent aux globules sanguins peuvent compromettre leur existence en les empêchant de puiser dans le plasma les éléments nécessaires à leur nutrition, ou bien encore en les mettant dans l'impossibilité de remplir leurs fonctions respiratoires.

L'existence peut encore être compromise par les causes capables de jeter de la perturbation dans le système nerveux qui préside à la vie des organes, et qui l'empêchent ainsi de remplir les importantes fonctions auxquelles il est destiné. En effet, le système nerveux est la source à laquelle l'être qui vient de naître va puiser ses sensations ainsi que les motifs qui déterminent ses mouvements; c'est lui qui harmonise le jeu de l'ensemble, et parvient à régler ses rapports avec le monde extérieur. Aussi, à mesure qu'on s'élève dans l'échelle animale, voit on le système nerveux se compliquer de plus en plus et devenir le siége de maladies variées, dont la nature est elle-même plus ou moins complexe. On ne doit donc pas s'étonner s'il existe une solidarité, une coïncidence, entre le nombre et la fréquence de nos maladies et la complication de notre système nerveux, puisque nous voyons ce dernier présider à toutes les manifestations de la vie individuelle, et si nous considérons les organes ou les appareils qui deviennent généralement le siége de nos maladies, nous constatons que ce sont plus particulièrement ceux qui se trouvent placés sous l'influence immédiate du système nerveux.

Mais avant d'examiner le rôle que jouent les nerfs dans la production de nos maladies, nous étudierons en premier lieu le sang, afin d'arriver à connaître les perturbations qu'il peut apporter dans l'économie lorsqu'il vient à être altéré.

Le sang est un des liquides les plus importants de l'économie; c'est lui qui entretient la vie dans les différents organes, c'est lui qui leur communique la faculté d'accomplir leurs diverses fonctions. C'est le sang qui se forme en premier lieu dans l'être chez lequel on a peine à découvrir les premiers linéaments de son organisation, et qui est chargé de fournir les matériaux que la force organisatrice doit mettre en œuvre pour constituer les tissus. C'est encore lui qui pendant tout le cours de la vie détermine le mouvement des organes; et ce qui le prouve c'est que si l'on vient à l'extraire des vaisseaux dans lesquels il circule, ou si seulement on entrave sa marche, la mort de l'individu est la conséquence de la perte du fluide qui le faisait vivre, et la disparition de la sensibilité et du mouvement a lieu dans les organes qui ne peuvent plus recevoir l'excitation qui leur est nécessaire pour manifester leur vitalité. Quand on saigne un animal, et qu'on le prive ainsi de tout le sang qui était contenu dans ses vaisseaux, la paralysie ne tarde pas à envahir tous les membres que lui seul est capable d'animer : mais la mort de ces divers organes n'arrive pas d'une manière instantanée, elle est au contraire successive. Certains organes meurent beaucoup plus lentement que d'autres qui possèdent une vitalité plus tenace, laquelle ne s'éteint que longtemps après que le sang s'est totalement épanché. Ce sont les nerfs dont la vitalité disparaît en premier lieu, ce qui prouve qu'ils sont plus sensibles à la privation du sang que les autres parties, que les muscles, par exemple, dont la vie ne s'éteint que longtemps après que les nerfs ont cessé de faire sentir leur influence. Mais si, sans attendre que la vitalité se soit retirée complétement des différents organes, on vient à introduire dans le corps de l'animal privé de tout mouvement, et qui ne présente plus que l'apparence d'un cadavre, un sang nouveau, semblable à celui qu'on a extrait de ses vaisseaux, on le voit renaître à la vie. De la chaleur est engendrée dans son corps, et par suite le mouvement revient à ses membres, la sensibilité à ses organes, et enfin la vie reprend son empire sur un corps dont la mort paraissait s'être

emparée. Nous assistons dans ce cas à une véritable résurection due à la seule influence du sang, et qui prouve combien est grande l'influence de ce liquide sur l'organisation.

En suivant la marche de cette espèce de renaissance, nous sommes appelés à reconnaître que les diverses facultés de l'animal se réveillent successivement, et que la vie commence à renaître par les nerfs, sous la dépendance desquels sont placés les mouvements du cœur, et dont les battements permettent à la circulation de se rétablir, à la respiration de s'effectuer, et par suite à la chaleur de se produire. C'est encore sous leur influence que les sécrétions vont avoir lieu, et que toutes les réactions nécessaires à l'entretien de la vie vont pouvoir se produire.

Tous les accidents que nous venons de mentionner, lesquels surviennent chez un animal que l'on a privé de sang, se reproduisent de la même manière lorsque ce liquide, encore bien qu'il reste dans l'intérieur des vaisseaux, se trouve vicié par la présence d'un agent que l'on peut à bon droit appeler toxique, puisqu'il peut donner immédiatement la mort. Si comme l'a fait un des premiers notre savant physiologiste Cl. Bernard, on soumet un animal à l'action d'un poison violent tel que le *curare;* lorsque cet agent toxique est parvenu dans le sang, on voit à l'instant même la paralysie des membres se produire, et l'exercice des fonctions suivre la même loi de décroissance et d'affaiblissement que nous avons précédemment mentionnée en parlant d'un animal que l'on a privé de son sang par une saignée. Cela ne prouve-t-il pas d'une manière évidente que le sang est le fluide vital par excellence, et que la moindre altération dans sa composition peut porter les plus grands troubles dans l'économie?

Mais comment concevoir que le poison agisse d'une manière si énergique, et qu'il puisse enlever au sang toutes les propriétés vivifiantes qu'il possède lorsqu'il est dans son état naturel? Suivant nous, le poison agit en paralysant les globules du sang, qui, comme nous ne cesserons de le répéter, doivent être considérés comme des organismes vivants, dont l'existence se trouve liée d'une manière intime à la vie des organes. Ainsi, dans l'exemple que nous venons de citer, le sang ne peut plus remplir ses fonctions parce que ses globules paralysés ne sont pas capables dans cet état de s'acquitter de leurs fonctions respiratoires, et ne pouvant plus se révivifier au contact de l'air, ils sont dans l'impossibilité de contribuer à la production de la chaleur nécessaire à l'entretien de la vie. Aussi voit on le corps de l'animal se refroidir peu à peu comme cela arrive dans le cas de la soustraction du sang hors des vaisseaux qui le contiennent. La mort est la conséquence de ce refroidissement qui atteint bientôt la limite à laquelle les fonctions ne peuvent plus s'exercer, car il ne peut plus être contrebalancé par l'action des nerfs qui sont eux-mêmes paralysés par l'agent toxique.

C'est ici le lieu de se demander comment le sang, alors qu'il se trouve dans son état normal, agit sur les éléments histologiques qui entrent dans la composition des organes, et en particulier sur les nerfs dont on sait qu'il provoque l'activité. La réponse à cette question se trouve dans les faits que nous venons d'exposer. L'excitabilité du sang est entièrement due à la chaleur qu'apporte ce liquide aux différents organes qui ne peuvent entrer en jeu que sous l'influence de cet agent. Le système nerveux est en particulier influencé par l'action de la chaleur, et à son tour il exerce une grande influence sur le mouvement du sang dans les vaisseaux, ce qui a pour effet d'augmenter ou de diminuer la somme de chaleur mise à la disposition de l'être organisé. La lutte continuelle qui a eu lieu entre le sang et les nerfs, dans le but de maintenir cet équilibre de température, qui tend continuellement à se rompre, nous la retrouvons en quelque sorte à tous les moments de l'existence.

Chez l'homme, dont la température moyenne doit être de 37°.5, son organisation est constituée de manière à maintenir cette température constante au milieu des circonstances les plus diverses qui tendent à la faire varier. Dans certaines occasions il est soumis à des influences si énergiques qu'elle ne peut s'opposer efficacement à l'élévation ou à l'abaissement de température qui se produisent, et qui peuvent atteindre 8 ou 10 degrés au-dessus ou au-dessous de la limite que nous venons de fixer, et qui est celle qui convient à l'exercice régulier des fonctions. Lorsque ce cas se produit, il en résulte pour l'organisme tout entier un trouble si profond que la mort peut en être la conséquence.

Pour se rendre compte des perturbations qui peuvent être ainsi apportées dans l'économie,

ainsi que des moyens par lesquels elle y remédie, il faut parvenir à connaître le mécanisme à l'aide duquel la nature parvient à maintenir l'équilibre de température, qui ne subsisterait pas un seul instant si elle ne possédait pas les moyens de veiller à sa conservation.

La chaleur, avons nous dit, est engendrée dans le corps de l'homme et dans celui des animaux à sang chaud, par la combustion de l'alcool qui résulte du dédoublement de la glucose qui prend naissance dans le foie, et qui se répand par l'intermédiaire du sang dans tous les organes. Il est donc indispensable, pour que les fonctions s'accomplissent d'une manière régulière, que la quantité d'alcool qui forme le combustible destiné à produire la chaleur soit en rapport avec la quantité d'oxygène appelée dans le sang, lequel doit provoquer la combustion. Si, par une circonstance quelconque, la fermentation du sucre est entravée, et que par suite la production de l'alcool n'est plus suffisante pour produire la chaleur nécessaire, la température du corps doit aller en diminuant, et en même temps que le sucre qui ne s'est pas décomposé apparaît dans les urines. Dans cette circonstance, le refroidissement résulte d'une insuffisance du combustible producteur de la chaleur ; dans le cas au contraire où l'on introduit dans le corps un excès d'alcool, cet excès de combustible provoque une surélévation de température, que les nerfs s'efforcent de combattre, en excitant l'action des glandes sudoripares, dont les sécrétions, en s'évaporant à la surface du corps, produisent un refroidissement capable de contrebalancer l'effet engendré par une combustion trop active.

Nous venons de signaler les causes intérieures qui peuvent provoquer une élévation ou un abaissement de température, mais il est plusieurs circonstances extérieures qui peuvent produire le même effet. Ainsi, lorsque le corps se trouve soumis à l'influence d'un milieu dont la température est de beaucoup inférieure à celle que nécessite l'exercice de ses fonctions, comme cela arrive, par exemple, lorsqu'on se trouve plongé dans un bain d'eau froide, dont la température ne dépasse pas 18 à 20° centigrades, si le corps séjourne pendant un temps suffisant dans ce milieu, il tendra à se mettre en équilibre de température avec l'eau qui le baigne de toute part, et le refroidissement se propageant de l'extérieur à l'intérieur, finira par atteindre les organes les plus essentiels à la vie, et affectera bientôt le système nerveux, dont le trouble se manifeste par un frisson qui envahit tous les membres, lequel détermine, de la part de ce système, une réaction à la suite de laquelle les nerfs vaso-moteurs cherchent à rétablir l'équilibre de température, en augmentant le diamètre des vaisseaux capillaires, ce qui a pour effet d'accélérer la marche du sang dans les vaisseaux. Par suite de cette circulation activée, l'hématose se renouvelle plus fréquemment, une combustion plus vive se produit, et la chaleur qui en résulte combat le refroidissement qui s'est manifesté au contact du liquide dont la température était de beaucoup inférieure à celle du corps. Le développement de la chaleur qui se manifeste dans cette circonstance par la cessation du frisson, ce qui a lieu aussitôt que l'on sort du bain, se continue ensuite en produisant une sensation de bien être qui contraste avec la sensation pénible que faisait éprouver le contact de l'eau froide. Si on eût persisté à séjourner dans le bain après l'avertissement qui nous était donné par notre propre organisation, on se serait exposé à des affections graves, résultant du refroidissement du corps provoqué par le contact du liquide.

Nous venons de parler du cas dans lequel la température du corps tend à s'abaisser au-dessous de la température normale, et des moyens que la nature emploie pour combattre ce refroidissement; nous allons chercher actuellement quels sont les procédés qu'elle met en œuvre pour abaisser la température du corps, lorsque la chaleur qui lui est communiquée menace de dépasser la limite qui lui a été assignée, et qui est nécessaire à l'exercice régulier des fonctions.

Lorsque l'homme ou l'animal se trouve dans l'obligation de faire un effort pour vaincre une résistance ou pour accélérer la vietsse de ses mouvements, par un acte de sa volonté, il agit sur les nerfs sensitifs, lesquels, par une action réflexe, réagissant sur le système vaso-moteur, produisent la dilatation des vaisseaux capillaires, ce qui permet au sang d'accélerer son mouvement dans ces vaisseaux, ce qui a pour effet de produire l'excès de température que nécessitent les fonctions que doivent accomplir les organes locomoteurs. Si les efforts sont longtemps continués, la température va en s'élevant d'une manière progressive, et finit

par atteindre un degré capable de compromettre l'existence de celui chez lequel les efforts ont été trop prolongés. C'est alors que l'organisation intervient pour rétablir l'équilibre, et les nerfs, en agissant sur les glandes sudoripares, provoquent une transpiration dont l'effet est de refroidir le corps échauffé par suite du travail auquel il se trouve soumis. Il se peut même que le refroidissement se continue après que l'effort a cessé, et qu'il soit tel qu'il apporte dans l'organisation un trouble qui donne naissance à des affections graves, telles que des pneumonies qui ont généralement pour cause un refroidissement du corps qui a dépassé une certaine limite.

Ainsi que nous venons de le dire, un grand nombre d'affections peuvent résulter d'une élévation ou d'un abaissement de température que peut éprouver le corps, et nous nous proposons de démontrer que dans un grand nombre de maladies très-graves, telles que les fièvres intermittentes, les fièvres malignes, et d'autres affections de ce genre, la gravité de la maladie provient de cette rupture de l'équilibre de la température, qui demande à être maintenu pour que le corps puisse se conserver à l'état de santé.

Comme le système nerveux doit être considéré comme l'agent préposé à la surveillance, à la conservation de l'équilibre de température, et comme ce système peut être influencé par des causes diverses, il arrive souvent qu'il n'apporte plus dans les fonctions qu'il est chargé de remplir, le discernement, la mesure qui doit présider à un équilibre si instable, et en même temps si nécessaire; et alors il peut en résulter de graves perturbations dans l'organisme.

Nous allons nous occuper actuellement de rechercher les causes qui agissent sur le système nerveux, et les effets perturbateurs qu'elles peuvent produire.

Les excitants du système nerveux peuvent être externes ou internes. Nous nous proposons de démontrer que les uns et les autres produisent des effets perturbateurs en agissant sur ce système.

Les causes excitatrices externes peuvent être rangées en quatre classes, savoir : les causes mécaniques, les causes physiques, les causes chimiques, et enfin les causes morales.

Nous allons successivement les passer en revue et citer des exemples qui prouvent que ces diverses excitations, lorsqu'elles ont dépassé une certaine limite, peuvent jeter le trouble dans l'exercice des fonctions, et par suite être la cause de diverses maladies fort graves qui peuvent entraîner la mort.

Et d'abord, les excitants mécaniques peuvent, en agissant sur le système nerveux, produire une douleur si vive, que dans quelques cas elle peut aller jusqu'à occasionner la mort. C'est ainsi qu'on voit souvent un malade expirer entre les mains du chirurgien chargé de l'opérer, et cela par l'effet seul de la douleur qu'il a ressentie. Lorsque ce cas se présente, la mort est toujours précédée d'une syncope pendant la durée de laquelle le cours du sang est suspendu, et le refroidissement du corps, qui en est la conséquence, peut être porté assez loin pour devenir mortel.

Les excitants chimiques peuvent également exercer une action des plus vives sur le système nerveux. Il suffit d'avoir ressenti la douleur que fait éprouver une cautérisation pratiquée à l'aide de la pierre infernale ou la pierre à cautère, pour juger de l'intensité de l'action qu'exercent ces substances sur le système nerveux. Il n'est pas même nécessaire que les agents chimiques soient dans un état de concentration qui augmente leur énergie, il suffit, pour que leur effet se fasse sentir, d'un changement dans la nature de la réaction du milieu dans lequel les nerfs sont habitués à fonctionner, pour provoquer une sensation qui devient souvent très-pénible. Ainsi, on sait que les dents sont animées par des nerfs accoutumés à vivre dans un milieu à réaction alcaline; si l'on vient à changer la nature de cette réaction en introduisant dans la bouche des substances acides, on éprouve une sensation pénible, qui dans certaines circonstances peut se changer en une douleur très-vive. Or, le système nerveux est généralement appelé à fonctionner dans un milieu à réaction alcaline, et si, par une circonstance quelconque, une portion plus ou moins étendue de ce système vient à se trouver en rapport avec un milieu à réaction acide, l'excitation du nerf doit naturellement s'en ressentir, et provoquer des sécrétions de nature différente de celles qu'il déterminait, tant que la nature de la réaction dans laquelle le nerf était habitué à fonctionner n'avait pas changé.

On sait également combien les causes physiques agissent avec énergie sur le système nerveux, et combien elles sont susceptibles de modifier son action. Ainsi la chaleur maintenue entre certaines limites active l'action nerveuse et par suite rend son effet sur le système musculaire plus efficace, et le fait contracter avec plus d'énergie. C'est ce que démontrent les animaux engourdis par le froid de l'hiver, lesquels ne récupèrent leur énergie musculaire que lorsqu'ils ressentent l'influence de la chaleur extérieure. Mais, passé un certain terme, la chaleur produit un effet tout contraire, elle paralyse le système nerveux, et rend par suite tout effort musculaire fort pénible. C'est ainsi que dans les pays chauds, tels que ceux qui avoisinent les tropiques, l'homme de nos contrées perd une grande partie de sa force musculaire, et le travail lui devient pénible, à tel point que les champs resteraient en friche s'il n'avait recours aux bras des indigènes de l'Afrique pour les cultiver. Ces derniers supportent mieux l'effet d'une température élevée à laquelle ils sont habitués dès leur jeune âge. Chez les Européens, au contraire, cette chaleur trouble l'exercice de presque toutes leurs fonctions. L'estomac devient paresseux, et demande pour fonctionner des stimulants énergiques; le sommeil est pénible, agité, fréquemment interrompu, et ne suffit plus à réparer les forces affaiblies. En un mot la vie est atteinte dans ses fonctions essentielles, et la mort est souvent la suite de cet affaiblissement graduel déterminé par l'action d'une trop forte chaleur.

Le froid, lorsqu'il est modéré, exerce sur le système nerveux une action contraire à celle de la chaleur. En agissant sur les nerfs qui se rendent à l'estomac, il excite la sécrétion gastrique, et, tout en augmentant l'appétit, il rend la digestion plus facile. L'activité nutritive se communiquant aux muscles, fait que les contractions de ces derniers sont plus énergiques et demandent moins d'efforts pour se produire. Telle est la cause pour laquelle les habitants du Nord sont généralement plus vigoureux et par suite plus laborieux que ceux du Midi.

Mais le froid, qui exerce une action favorable sur le système nerveux, lorsque toutefois il ne dépasse pas une certaine limite, peut provoquer une action nuisible sur l'économie, lorsqu'il intervient d'une manière brusque de manière à abaisser la température du corps d'un certain nombre de degrés. Dans ce cas il agit sur les nerfs de manière à ce que ces derniers modifient la nature des sécrétions produites par certaines membranes et en particulier par la membrane pituitaire, de manière à provoquer une indisposition que l'on nomme coryza. Quelquefois son action s'étend plus loin, atteint les membranes qui tapissent les bronches, et se propage jusqu'à celles qui forment l'enveloppe des cellules pulmonaires. Dans ce cas ces membranes sécrètent un mucus épais dont elles ont de la peine à se débarrasser, ce qui provoque une irritation nerveuse, dont la toux est la manifestation évidente. Lorsque cette irritation atteint les cellules pulmonaires, la maladie prend alors le nom de fluxion de poitrine, dont la gravité peut être assez grande pour empêcher l'action respiratoire de s'accomplir, et par suite déterminer la mort.

On sait également qu'un froid intense paralyse l'action musculaire, et les animaux dits hibernants nous fournissent la preuve que sous son influence, presque toutes les fonctions se trouvent suspendues, ou du moins considérablement atténuées.

L'électricité est également un excitant énergique du système nerveux, ainsi que le prouvent les expériences tentées sur l'homme et les animaux, à l'aide de la pile, et qui ont servi à faire voir que, lorsque le courant engendré par cet appareil a atteint un certain degré d'énergie, il peut provoquer la mort par suite d'un épuisement nerveux occasionné par un courant galvanique trop intense. Lorsque le courant n'a pas atteint les limites passé lesquelles son action devient dangereuse, on peut reproduire à son aide presque toutes les manifestations qui semblent être le privilège de la force vitale, et déterminer dans le système nerveux une excitation salutaire, capable de rétablir l'exercice de certaines fonctions qui ont éprouvé un affaiblissement accidentel.

Jusqu'ici les praticiens se sont bornés à étudier les effets que produit sur l'organisme l'électricité dynamique, c'est-à-dire celle qui est dégagée par la pile voltaïque; mais ils n'ont point examiné avec toute l'attention qu'elle mérite l'action exercée sur l'économie par l'électricité atmosphérique, encore bien que cette dernière agisse d'une manière continue sur notre organisation, à laquelle elle peut apporter de graves perturbations. On sait en effet

combien certains individus sont sensibles à l'action de l'électricité atmosphérique, laquelle provoque chez eux des céphalalgies et autres maladies nerveuses. Généralement dans des temps d'orage on est abattu, déprimé par l'action du fluide électrique, et il faut attendre que l'orage soit dissipé pour que les muscles se détendent et retrouvent toute leur élasticité.

Il est incontestable que l'électricité atmosphérique exerce la plus grande influence sur les substances organiques, qu'elles soient mortes ou vivantes. A l'état de vie, ce fluide agit quelquefois sur le système nerveux de manière à paralyser son action sur les muscles; d'autres fois, au contraire, il le surexcite au point d'amener son épuisement, et dans l'un et l'autre cas il peut provoquer les plus graves perturbations. Lorsque la force vitale a abandonné l'être organisé, l'électricité atmosphérique hâte la putréfaction des substances qui entrent dans la composition de son corps. Ainsi que tout le monde le sait, la viande, le lait, et en général toutes les matières organiques qui proviennent de l'économie animale ou végétale se décomposent bien plus rapidement par un temps d'orage que lorsque le ciel est pur et sans nuages. On dit que ces substances tournent sous l'influence de l'électricité, c'est-à-dire que les réactions qu'elles présentent naturellement changent de nature. C'est ainsi que la viande, qui était acide, devient alcaline, et au contraire le lait, qui était alcalin, devient acide. Ce fait tient à une cause que nous nous proposons d'examiner, mais dès à présent nous pouvons dire que les sécrétions morbides produites par les cellules, qui ne sont plus placées sous l'influence immédiate de la force vitale, acquièrent par le fait même de l'électricité une énergie capable d'activer ces sécrétions, et par suite de hâter le phénomène de la putréfaction.

L'électricité et la chaleur ne sont pas les seuls agents qui exercent directement leur action sur le système nerveux. Certaines substances volatiles et odorantes, introduites dans l'organisation par le fait de la respiration, peuvent également y apporter des perturbations qu'on ne saurait attribuer à d'autres causes qu'à l'effet que ces substances exercent sur les nerfs. Ainsi tout le monde connaît l'action que produisent sur l'organisme certaines odeurs fades et nauséabondes qui émanent des corps en décomposition; elles soulèvent le cœur, ainsi qu'on le dit vulgairement, c'est-à-dire que leur action se propageant jusqu'aux nerfs qui se rendent à l'estomac, ces derniers en éprouvent un tel effet qu'ils forcent les parois de cet organe à se contracter, ce qui a pour résultat d'obliger les matières qui y sont contenues à remonter par l'œsophage jusque dans l'intérieur de la bouche, ce qui constitue l'acte de la régurgitation. On sait encore combien fortement agissent sur les nerfs les odeurs de certaines plantes, lesquelles peuvent provoquer de violentes migraines et produire un malaise général qui peut aller jusqu'à déterminer un arrêt dans la circulation, et par suite amener une syncope. On sait également combien il est malsain de se reposer à l'ombre d'un noyer, ou de se coucher sur un tas de foin récemment coupé. On est dans l'usage d'attribuer les effets que l'on éprouve dans cette circonstance à une sorte d'intoxication qui serait déterminée par de l'acide carbonique qui se dégagerait des plantes. Il n'en est rien, car cet effet a également lieu pendant le jour, et sous l'influence de la lumière solaire, circonstance dans laquelle les plantes dégagent de l'oxygène, en même temps qu'elles répandent une odeur plus vive et plus pénétrante. Leur effet nuisible ne peut donc être attribuée qu'aux odeurs qui émanent de ces plantes et qui exercent directement leur action sur le système nerveux, lequel est très-sensible à ce genre d'excitation.

Outre les causes que nous venons de signaler, il en est d'autres que l'on peut désigner sous le nom de *causes morales*, lesquelles peuvent agir avec la plus grande énergie sur le système nerveux. Il suffit d'un mot, d'un geste, pour faire monter le sang au visage, et cet effet ne peut être produit que par l'intermédiaire des organes de la vue ou de l'ouïe, lesquels portent à notre connaissance l'action produite devant nous, et provoquent une sensation réflexe, à la suite de laquelle les nerfs vaso-moteurs, en déterminant l'accroissement de diamètre des artères, rendent la circulation du sang plus rapide et contribuent ainsi à l'effet observé.

L'annonce d'un événement fâcheux peut produire des effets contraires à ceux que nous venons de signaler. Dans ce cas, la pâleur qui se manifeste sur le visage de celui qui reçoit une mauvaise nouvelle prouve bien que la circulation du sang s'est ralentie, et même ce

ralentissement peut aller jusqu'à une suspension complète, ce qui amène une syncope, pendant la durée de laquelle le pouls cesse de battre et le cœur de se contracter.

Un exemple fort remarquable de l'action que peuvent exercer les causes morales sur le système nerveux, et qui prouve en même temps l'influence de ce système sûr les sécrétions, a été mentionné par M. Cl. Bernard. Nous le citerons d'après ce savant physiologiste. Des chevaux habitués à voir le palefrenier chargé du soin de leur entretien ouvrir une caisse pour en extraire l'avoine mise en réserve pour servir à leur nourriture, éprouvaient, au moment où ils voyaient ou seulement ils entendaient le bruit qu'on faisait en ouvrant la caisse, une sensation nerveuse qui, en réagissant sur les glandes parotides et maxillaires, déterminait une salivation abondante, avant même qu'ils eussent reçu aucune nourriture.

Tous les faits que nous venons de rapporter prouvent que les nerfs peuvent être excités directement par une foule de circonstances extérieures, qui toutes ont une influence plus ou moins décisive sur l'existence de l'être organisé, lequel peut être affecté par des causes intérieures, qui agissent également sur le système nerveux. Ainsi les poisons n'exercent leur influence sur l'organisation qu'en réagissant sur le système nerveux, que dans quelques cas ils surexcitent au point de provoquer des contractions qui déterminent la mort. En général les poisons n'agissent que lorsqu'ils sont parvenus à pénétrer dans le sang, et alors seulement ils peuvent réagir sur les nerfs sensitifs et moteurs avec lesquels ils se trouvent immédiatement en rapport. Ainsi ce n'est que lorsque l'opium est parvenu dans le sang qu'il exerce son action paralysante sur tout le système nerveux, et cela avec une puissance tellement grande que les muscles ne peuvent plus se contracter, et que le cœur, sur lequel se porte principalement son action, ne peut plus fonctionner, circonstance qui ne tarde pas à amener la mort. Un effet tout contraire est produit par la strychnine. Lorsque cet alcaloïde est parvenu dans le sang, il exerce sur le système nerveux une action tellement énergique que les nerfs forcent les muscles à se contracter avec tant de violence, et que la mort doit être attribuée dans cette circonstance à l'épuisement qu'éprouve le système nerveux et musculaire à la suite de cette surexcitation.

Les médicaments sont en général des poisons plus ou moins énergiques, lesquels agissent de la même manière et ont pour effet d'attaquer le système nerveux, qui dans certains cas doit être momentanément paralysé, et qui dans d'autres a besoin d'être surexcité pour pouvoir présider convenablement aux fonctions qu'il est chargé de remplir.

Ainsi personne n'ignore que l'éther, le chloforme, et quelques autres substances que l'on nomme anesthésiantes, alors qu'elles sont parvenues dans le sang, agissent sur le système nerveux de manière à priver de toute sensibilité et de tout mouvement l'individu qui se trouve soumis à leur influence. Au contraire, certaines boissons, telles que le thé et le café, surexcitent les nerfs au point d'empêcher le sommeil, et peuvent même provoquer des crises nerveuses chez les personnes qui ne sont pas habituées à l'usage de ces liqueurs excitatrices. La quinine doit son effet curatif à l'action qu'elle exerce sur les nerfs, ainsi que le prouve la manière dont elle agit sur le système nerveux, qu'elle paralyse en partie, puisqu'elle frappe de surdité momentanée le malade qui se trouve forcé de recourir à son emploi.

Comme c'est le système nerveux qui préside à tout ce qui a rapport à la vie organique, tout ce qui paralyse ce système, ou l'excite au delà d'une certaine limite, peut occasionner la mort, en jetant la perturbation dans les fonctions vitales. Mais il existe d'autres circonstances qui sont susceptibles de produire le même résultat : ce sont celles qui interviennent pour modifier les conditions d'existence des cellules qui entrent dans la composition des organes, et qui rappent l'organisation, en s'attaquant à la vie des cellules.

La vie cellulaire peut être compromise par diverses circonstances et en particulier par un défaut de nourriture qui est nécessaire au développement des cellules et à leur entretien. Lorsque cette circonstance se produit, la vie des organes peut, par contre-coup, être affaiblie au point de donner naissance aux affections les plus graves et qui deviennent souvent mortelles.

Tant que la vie individuelle persiste, c'est-à-dire tant que l'organisme fonctionne sous l'action du système nerveux, lequel règle le cours du sang dans les vaisseaux, détermine la nature des sécrétions qui doivent se produire, les diverses fonctions organiques s'exécutent

avec la régularité qui est l'essence même de la vie. Mais aussitôt que, par une circonstance fortuite, cette force vient à abandonner le corps, et que la vie organique, atteinte dans sa source, a cessé de produire ses manifestations, la vie cellulaire persiste encore pendant quelque temps, et manifeste son existence par la sécrétion de germes morbides qui vont se propager au sein de l'organisme et en amener la destruction. De telle sorte que l'organisation, qui est redevable de son origine et de son développement à une cellule organisée et vivante, doit sa destruction à des cellules mortes, ou sur lesquelles du moins l'influence nerveuse n'exerce plus son empire. Les phénomènes de sécrétion qui se produisent dans l'économie après la mort de l'individu sont bien connus des physiologistes, qui savent que le bulbe pileux continue à produire le poil, même après la mort de l'individu, et M. Cl. Bernard nous a appris que le foie d'un animal, même après avoir été extrait de son corps, peut encore former du sucre, lorsqu'il se trouve placé dans des conditions qui favorisent cette production.

Ces sécrétions qui se produisent après la mort, jouent un rôle si important dans la vie des individus, dont elles compromettent trop souvent l'existence, que nous croyons devoir insister pour parvenir à démontrer la réalité de ces sécrétions, qui sont toutes des agents morbides capables d'amener la destruction complète des organes dans lesquels elles se développent.

Les perturbations qui résultent des sécrétions *post mortem* sont nombreuses. Nous nous bornerons à en citer quelques exemples :

Le sérum du sang placé dans un vase hermétiquement clos contient, au bout de quelques jours, un nombre considérable de cellules ayant la plus grande analogie de forme avec les globules de la levûre de bière, lesquels ont pris naissance, ainsi que nous nous en sommes assuré, après que le sang a été extrait des vaisseaux. Ayant examiné au microscope le sérum du sang immédiatement après la formation du caillot, nous avons constaté que ce sérum ne renfermait qu'un nombre infiniment limité de ces cellules, tandis qu'il en contenait un très grand nombre lorsqu'on l'avait conservé pendant quelques jours dans un vase clos et à l'abri du contact de l'air. Ce qui prouve que des cellules se forment dans le sang même après la mort, et ce sont ces cellules qui constituent les germes de la fermentation putride qui ne tarde pas à se manifester dans ce liquide avant d'envahir tout le corps.

La composition constante et uniforme du sang est une des conditions les plus essentielles à la conservation de la vie, et pour que cette composition se maintienne inaltérée, il faut que ce liquide soit toujours en mouvement. Cette condition est surtout de rigueur chez les oiseaux, qui sont, de tous les êtres animés, ceux dont la vitalité est la plus énergique. Chez eux le sang ne peut suspendre son cours un seul instant sans qu'aussitôt il ne manifeste des propriétés toxiques. Si, chez un oiseau, on lie les vaisseaux nourriciers d'un muscle, au bout de vingt-quatre heures ce muscle est transformé en une matière putride. Le sang peut donc acquérir des propriétés toxiques, en quelque sorte spontanées, à la suite de germes putrides qu'il engendre aussitôt qu'il cesse de se mouvoir. Les globules qui font partie de sa constitution produisent alors des sécrétions morbides capables d'amener la destruction de l'individu, alors même que le sang qu'il contient n'est pas extravasé. C'est ce que prouve l'expérience suivante : Si on introduit dans les veines d'un animal bien portant, et sur lequel on a pratiqué une abondante saignée, le sang d'un autre animal de même espèce qui a été soumis à une abstinence très-prolongée, le premier ne tarde pas à succomber sous l'influence d'une affection putride à laquelle le second aurait dû également la mort s'il avait conservé le sang vicié dans ses organes.

Cette expérience est fort remarquable, en ce qu'elle nous apprend que le défaut de nourriture peut vicier le sang, et engendrer dans son intérieur des ferments capables d'apporter dans l'économie les plus grands troubles et finalement de produire la mort.

Les ferments engendrés dans les circonstances où la force vitale tend à disparaître agissent à la manière des ferments ordinaires. C'est ce qu'on démontre par l'expérience suivante : Si on introduit dans les veines d'un animal de la levûre de bière, on voit immédiatement se produire des hémorrhagies passives, ainsi que d'autres phénomènes adynamiques, et la mort ne tarde pas à survenir. Si on fait parvenir le sang d'un animal mort sous cette influence dans les veines d'un autre animal bien portant, celui-ci ne tarde pas à succomber à une

affection qui présente les mêmes caractères que celle qui a fait périr l'animal dans les veines duquel on avait introduit la levûre de bière.

Des ferments toxiques se développent dans l'organisme alors qu'il est affaibli par suite d'influences extérieures ou intérieures, et cela ne doit pas nous étonner puisque nous savons que ces ferments peuvent même prendre naissance chez des animaux qui se trouvent dans un parfait état de santé. Ainsi l'on sait qu'une glande sécrète le venin de la vipère, et que des pustules placées à la surface de la peau de certaines espèces de crapauds contiennent une substance toxique qui peut donner la mort lorsqu'elle est introduite en quantité suffisante dans le sang. C'est une preuve que les agents toxiques se produisent sous les mêmes influences physiologiques que ceux qui donnent naissance aux produits nécessaires au fonctionnement de la vie.

Il résulte de là que, encore bien que les nerfs président à toutes les fonctions vitales, et que la moindre perturbation qui atteint le système nerveux soit capable de jeter le plus grand désordre dans l'économie, il n'en est pas moins évident qu'un grand nombre de maladies ne sont pas placées sous l'influence directe de ce système, et qu'elles doivent leur origine à la vitalité cellulaire capable d'engendrer des ferments toxiques en l'absence de toute action nerveuse. Ce qui le prouve c'est la formation de ces ferments, lorsque, pour une cause ou pour une autre, l'animal est très-affaibli, et que l'action nerveuse se fait à peine sentir. En même temps on est forcé de reconnaître que l'action nerveuse, alors qu'elle s'exerce avec toute son énergie, s'oppose à la formation de ces agents toxiques. Ainsi, si, au lieu d'enlever un rein à un animal, on se borne à couper les nerfs qui se rendent à cet organe, on voit cet animal périr au bout de peu de temps, après avoir manifesté les symptômes d'un empoisonnement produit par un virus morbide. En effet, quelques jours après l'opération, le rein s'altère complétement et finit par se décomposer, et ce sont les produits de cette décomposition qui agissent à la manière des poisons septiques.

Ce n'est pas seulement après l'extinction complète de la vie de l'être organisé que les cellules peuvent émettre ces principes toxiques qui amènent la décomposition complète de son corps; cet effet peut encore se produire dans l'être vivant, alors qu'une circonstance accidentelle vient à produire une désorganisation partielle d'un organe qui se trouve ainsi frappé de mort, encore bien qu'il fasse partie de l'organisme et qu'il participe à la vie de l'ensemble. Ainsi, lorsqu'un organe vient à être atteint par un choc violent qui a déterminé la stagnation du sang dans les vaisseaux, ou bien qu'il a été désorganisé par l'action d'une chaleur ou d'un froid trop intense, la vie semble avoir abandonné cet organe, qui en effet se comporte comme s'il était frappé de mort, à l'égard des autres parties. C'est une sorte de cadavre attaché à un corps vivant, qui lui communique les germes de décomposition dont il est imprégné. En effet, les cellules qui forment les éléments histologiques des parties atteintes, sécrètent ces principes morbides qui non-seulement s'attaquent aux parties lésées, mais encore se propagent jusqu'aux parties saines, auxquelles elles font éprouver le même genre de décomposition. C'est à ce genre d'infection que l'on donne le nom d'affection cancéreuse, et contre laquelle on ne connaît pas d'autre remède que la soustraction de la partie malade, afin d'éviter ainsi la propagation du principe morbide en dehors du foyer d'infection.

Des germes de mort peuvent donc être engendrés dans l'organisme vivant, car les sécrétions que produisent les cellules soustraites à l'influence nerveuse sont des ferments organisés qui se multiplient avec la plus grande rapidité, et dont l'action consiste à amener la décomposition du corps dans lequel ils ont pris naissance. C'est ainsi que, dans une organisation débilitée par l'âge ou par le défaut de nourriture, certaines parties peuvent devenir le siége de tumeurs qui laissent suinter du pus, dans lequel il est facile de découvrir des globules d'un ferment putride, dont on doit soigneusement éviter la propagation, si on veut préserver les parties saines et les mettre à l'abri de l'infection. Ce qui prouve bien que l'origine du mal a sa source dans les germes toxiques, engendrés dans les circonstances que nous venons de mentionner, c'est que, si on vient à introduire dans le sang d'un animal un certaine quantité de ce pus, on lui communique le germe de la maladie, sous l'influence de laquelle celui qui l'a fourni ne tarde pas à succomber.

Telle est l'origine des maladies infectieuses, contre lesquelles la science a tant de peine à

lutter. Quelquefois ces ferments prennent naissance dans le sang, d'autres fois ils sont apportés de l'extérieur, et achèvent leur évolution dans un terrain qu'ils trouvent tout préparé pour les recevoir. Dans certains cas, ces produits morbides viennent terminer leur évolution au-dehors, d'autres fois, au contraire, ils l'achèvent dans l'intérieur même du corps où ils ont pris naissance. La maladie que l'on nomme la variole nous a présenté un exemple du premier cas, la fièvre typhoïde nous offre au contraire une évolution d'un germe s'accomplissant entièrement à l'intérieur du corps.

Dans le cas où le germe morbide n'a pas été formé dans l'organisation de l'individu qui a été soumis à sa fatale influence, il doit lui avoir été transmis par le contact immédiat d'une personne infectionnée, ou bien il peut lui avoir été apporté à distance par l'air, et transporté dans son organisme par l'acte même de la respiration. C'est ainsi que l'on voit les germes du choléra, engendrés sur les bords du Gange, franchir la distance qui sépare l'Asie de l'Europe, venir tout à coup envahir Constantinople et la Turquie, et se répandre par la vallée du Danube dans les États voisins, puis de là passer en Angleterre, et finalement atteindre la France. Dans ce long parcours, le fléau exerce les mêmes ravages, car on observe que la maladie ne perd point de son intensité, en même temps que les distances qui la séparent de son lieu d'origine vont en augmentant.

D'autres fois l'influence des germes ne se fait pas sentir aussi loin. Dans la maladie contagieuse que l'on désigne sous le nom de *malaria*, et qui règne dans la campagne de Rome, ainsi que dans certaines contrées de la France, particulièrement dans les plaines de la Camargue, le ferment morbide, engendré par la décomposition des substances végétales, qui se produit dans des terrains marécageux à l'époque des chaleurs de l'été, pénètre dans l'organisme des habitants de ces contrées, lesquels se trouvent ainsi soumis aux accès des fièvres paludéennes, dont les effets fâcheux ne se font pas sentir à de grandes distances.

Dans toutes ces circonstances diverses que nous venons de rappeler, la cause de la maladie est un germe toxique engendré dans une organisation débilitée, ou dans des matières qui éprouvent un commencement de décomposition, et qui de là, vont se répandre au loin et se propager dans des organismes affaiblis et tout disposés à les recevoir.

Pour parvenir à nous rendre compte du procédé mis en œuvre par ces germes pour détruire la vitalité chez les êtres dans lesquels ils ont fait élection de domicile, nous croyons devoir étudier les différentes circonstances de la maladie dont ils sont la cause, les différentes phases par lesquelles passe l'organisation avant de succomber à leurs étreintes. Nous prendrons, pour faire cette étude, le cas dans lequel l'organisation parvient à se débarrasser de l'agent toxique, lequel, après avoir effectué en partie son évolution à l'intérieur du corps, l'achève en se portant à la surface, et en second lieu nous examinerons le cas dans lequel l'évolution du germe s'effectue tout entière à l'intérieur, cas dans lequel l'organisme ne parvient à se débarrasser de ce germe et à échapper à sa dangereuse influence qu'en surmontant son action délétère par sa propre vitalité. Le premier cas se présente dans la maladie que l'on a nommé la variole, le second s'observe dans l'affection connue sous le nom de fièvre typhoïde.

Lorsque le germe de la variole est parvenu dans le sang d'un individu, la présence de cet agent toxique est signalée quelque temps avant que la maladie se manifeste d'une manière aiguë, par un malaise général qui prouve que chez lui les fonctions ne s'accomplissent plus d'une manière régulière. Cet état se maintient et va en s'aggravant pendant un intervalle de temps plus ou moins long, auquel on donne le nom de *période d'incubation*. Arrivé à la fin de cette période, le germe, après s'être suffisamment multiplié, a envahi en partie les globules sanguins, qui, mis ainsi dans l'impossibilité de remplir leurs fonctions respiratoires, ne peuvent plus alors entretenir la chaleur animale. Il en résulte un refroidissement de tout le corps, lequel se manifeste par des frissons, indices certains de la *période algide* dans laquelle le malade vient d'entrer, et qui succède immédiatement à la période d'incubation qui vient de finir. L'organisation s'efforce de combattre l'effet du refroidissement qu'éprouve le corps, et pour cela elle agit, par l'intermédiaire des nerfs sensitifs, sur le système nerveux vasomoteur, ce qui a pour résultat d'augmenter le calibre des vaisseaux dans lesquels le sang circule et, par suite, d'activer cette circulation. Mais la réaction qui se produit dans cette circonstance dépasse le but que l'économie se proposait d'atteindre, c'est-à-dire le ré-

tablissement de l'équilibre normal de température, et le sang circulant avec une trop grande rapidité dans des vaisseaux trop largement ouverts, et revenant ainsi trop fréquemment aux poumons, s'y charge d'une quantité d'oxygène supérieure à celle qui est nécessaire à l'entretien de la combustion normale; il en résulte une élévation de température qui peut compromettre l'existence du malade sans atteindre le germe, qui, sous l'influence de cet excès de température, parcourt plus rapidement les différentes phases de son évolution, que bientôt il va achever en se portant au dehors. Arrivée à ce terme, la température du corps s'abaisse; le sang, débarrassé du germe qui apportait du trouble dans son mouvement, reprend son cours normal, et le virus, en se portant à la surface du corps, engendre des pustules au centre desquelles il se place pour y compléter son développement et s'y reproduire. Cela fait, les pustules se dessèchent et se présentent alors sous forme d'écailles qui contiennent dans leur intérieur les produits de sa multiplication, et qui, lorsqu'elles se détachent de la peau, peuvent répandre au loin les semences de l'infection varioleuse. C'est alors que le contact du malade devient dangereux pour ceux qui se trouvent en rapport avec lui, car ils peuvent recevoir des germes qui ne demandent, pour recommencer leur évolution, qu'un organisme en état de *récipivité*. Mais, indépendamment de cette transmissibilité *fixe*, le germe de la variole possède la transmissibilité *diffuse*, c'est-à dire qu'il peut se communiquer au loin. Les pellicules qui se détachent de la peau après leur dessiccation, peuvent, en raison de leur divisibilité et de leur mobilité, devenir les agents de la transmission de la maladie et empoisonner, même après un long intervalle de temps, des individus qui n'ont eu aucun rapport avec celui chez lequel s'est déclarée primitivement la maladie. En effet, le virus, lorsqu'il est desséché, possède encore toute sa puissance et peut la conserver, en quelque sorte, indéfiniment. Il se cache dans les vêtements qui ont servi aux malades et manifeste la persistance de sa vitalité par les effets redoutables qu'il produit après être resté fort longtemps dans un état de mort apparente.

Dans le traitement de la variole, on ne doit rien faire qui puisse contrarier les efforts que fait l'organisme pour se débarrasser d'un germe qui l'entrave dans l'exercice de ses fonctions. Ainsi, il faut éviter avec soin tout refroidissement qui pourrait répercuter l'agent toxique et l'empêcher de sortir de l'intérieur du corps, dans lequel il déterminerait les phénomènes inflammatoires, qui, dans les cas ordinaires, se portent à la surface. On facilite, au contraire, la sortie du virus et, par suite, on hâte la guérison du malade en maintenant son corps à une température élevée, ce qui a pour effet de favoriser l'évolution du germe, et lui permet de sortir plus tôt du corps pour y achever les dernières phases de son développement.

Une circonstance qui, au premier abord, paraît assez difficile à expliquer, c'est qu'on peut prévenir les effets de la variole en s'inoculant un germe qui a les plus grands rapports avec celui qui a déterminé cette maladie, et qu'on rencontre quelquefois dans des boutons qui viennent se fixer sur le pis de la vache et auxquels on a donné le nom de *cow-pox*. En introduisant au-dessous de la peau le virus contenu dans ces boutons, on communique à la personne ainsi inoculée le germe d'une maladie qui, au début, présente la plus grande analogie avec la variole, mais qui ne produit pas les dangereux effets qui caractérisent cette dernière. Les germes du cow-pox peuvent effectuer leur complète évolution sans compromettre l'existence de l'individu sur lequel on les a inoculés, et cette inoculation présente l'avantage de communiquer à l'organisme une telle résistance à l'action des germes de la variole, que ces derniers ne peuvent plus y prendre racine et s'y développer. Cet effet préservateur produit par le virus contenu dans le cow-pox, peut être obtenu à l'aide du virus variolique lui-même, et c'est là ce qui avait déterminé certains praticiens à conseiller l'inoculation d'un virus ayant la plus grande analogie avec celui qui produit la variole, mais qui est loin de produire les effets dangereux de ce dernier. En effet, la *varioloïde*, à laquelle il donne naissance, est une maladie fort bénigne si on la compare à la variole, et l'on ne saurait admettre qu'elles doivent leur origine à la même cause. L'effet préservateur qu'exerce le virus de la varioloïde tend à prouver que des germes très-voisins les uns des autres peuvent cependant exercer des influences très-différentes sur l'économie, et, une fois que les germes inoffensifs se sont implantés dans l'organisation, ils empêchent le développement des germes qui pouvaient la compromettre. Ceci nous permet de prévoir qu'un jour viendra où l'on connaîtra mieux la

propriété des virus qui peuvent être introduits dans le sang sans qu'il en résulte pour l'économie de graves inconvénients, et on pourra alors se préserver des maladies zymotiques et infectieuses, qui, dans l'état actuel, causent de si grands ravages. Une étude complète des germes toxiques et des modifications qu'ils peuvent apporter dans le sang et dans les différents organes est seule capable de conduire à ce résultat, qui serait si précieux pour l'humanité.

Le virus de la fièvre typhoïde se comporte, à l'origine, comme celui de la variole, mais il diffère de ce dernier en ce que son évolution s'effectue complétement dans le sang, où il a été engendré ou bien dans lequel il est parvenu à pénétrer. On peut arrêter le développement de ce virus en plaçant le malade dans des conditions qui permettent d'atteindre le germe toxique, sans toutefois compromettre l'existence de celui qui est soumis à sa funeste influence.

Dans le cas dont nous nous occupons, le germe typhoïde s'attaque encore aux globules du sang, dont il contrarie la fonction respiratoire, ce qui a pour effet d'abaisser la température du corps à un degré tel que l'exercice des différentes fonctions se trouve entravé, et le système nerveux, qui est le premier à ressentir cette funeste influence, cherche à rétablir l'équilibre que le virus a détruit, en élargissant le diamètre des vaisseaux dans lesquels la circulation s'effectue, ce qui a pour résultat d'augmenter la rapidité de la marche du sang et, par suite, de donner naissance à un mouvement fébrile. L'élévation de température résultant de l'accélération du mouvement du sang, loin d'être nuisible au germe de la maladie, tend au contraire à favoriser son développement, et si son évolution complète ne s'est pas effectuée avant que la température du corps ait atteint le degré auquel l'organisation ne peut pas résister, la mort est la conséquence de cette élévation de température anormale. Mais si l'évolution du germe a pu se produire sans que cette limite ait été atteinte, le malade pourra recouvrer la santé. Comme on n'est jamais certain qu'un tel résultat puisse être obtenu lorsque l'organisation est livrée à elle-même, il vaut mieux tenter de détruire le germe avant qu'il ait épuisé toute son action. On a constaté en Allemagne que le virus de la fièvre typhoïde était incapable de résister à l'action d'une basse température, et, par suite, on a cherché à débarrasser le corps de cet hôte incommode, en le soumettant pendant quelque temps à l'influence d'un refroidissement qui lui devient mortel. Le moyen curatif qui réussit dans la majorité des cas consiste à faire séjourner l'individu atteint de la fièvre typhoïde dans un bain froid jusqu'à ce que son corps ait atteint la température du liquide avec lequel il se trouve en contact. Le germe morbide se trouve ainsi détruit et l'organisation du malade n'est pas généralement compromise par l'effet de la température à laquelle elle s'est trouvée soumise, lorsque toutefois quelque autre affection ne vient pas se joindre à la fièvre typhoïde pour en compliquer l'action.

Le virus typhoïque diffère encore du virus de la variole en ce que le premier ne sort pas du milieu dans lequel il s'est engendré, et qu'il accomplit entièrement son évolution dans le sang, sans se porter jamais à l'extérieur du corps. Il en résulte qu'il ne peut pas se communiquer d'un individu à un autre, et on peut dire que sous ce rapport il n'est pas contagieux. Mais il peut arriver que des évacuations, des déjections rendues par le malade, venant à se dessécher au contact de l'air, amènent les germes qui s'y trouvent contenus dans un état qui facilite leur transport par l'air, et ce fluide sert ainsi de véhicule à l'agent toxique, qui peut alors atteindre des individus bien portants et leur transmettre le poison, qui n'a pas eu besoin du contact pour se communiquer. Il en résulte que le virus typhoïque, qui ne possède pas la transmissibilité fixe, peut cependant devenir contagieux par la transmissibilité diffuse ; c'est ce que prouve d'ailleurs la manière dont ce virus se propage au sein des populations entassées les unes sur les autres, et qui se trouvent placées dans les conditions les plus favorables à la propagation de cette affreuse maladie.

Mais si les germes morbides peuvent ainsi parvenir du dehors et pénétrer dans l'économie, soit par voie d'absorption directe, soit dans l'acte de la respiration, il n'en est pas moins vrai que les maladies zymotiques ont leur origine, leur point de départ dans le sang, dont une altération a suffi pour engendrer le virus dans l'économie, où il exerce ses ravages.

Nous avons dit que le sang, pour se conserver dans son état de santé, a besoin d'être toujours

en mouvement ; en effet, lorsqu'il s'arrête dans son cours, lorsqu'il stationne en quelque point, il devient pour les parties dans lesquelles il séjourne un foyer d'infection qui peut de proche en proche se communiquer au reste de l'économie et en déterminer la décomposition. Cet effet, qui se produit avec d'autant plus de rapidité que la température est plus élevée, provient de ce que les cellules hématiques ne se trouvent plus placées dans les conditions qui favorisent leur nutrition ; leur développement ne tarde pas à s'arrêter, mais, avant de suspendre leur activité vitale, elles obéissent à la loi générale à laquelle sont soumises toutes les cellules organisées, c'est-à-dire qu'elles accomplissent un dernier acte physiologique en émettant les ferments chargés de détruire l'organisation dont elles font partie. C'est ainsi qu'une action vitale est chargée de renverser l'édifice que la force vitale avait construit, afin de rendre au monde inorganique les matériaux que la vie lui avait emprnntés, et les faire servir à de nouvelles constructions destinées à perpétuer le mouvement vital à la surface du globe.

Sous ce rapport, les expériences si remarquables du docteur Davaine fournissent une interprétation toute naturelle de la manière dont se produisent les phénomènes de putréfaction dans l'économie. En effet, ce savant docteur a fait voir que du sang que l'on a extrait des vaisseaux, et que l'on abandonne pendant quelque temps à lui-même, ne tarde pas à se putréfier et à devenir du *sang septicémié*. Or, en examinant ce sang au microscope, on reconnaît qu'il a été envahi par une foule d'êtres organisés que l'on désigne sous le nom de *bactéries*, lesquels ne peuvent provenir que de germes qui ont éte sécrétés par le sang alors que ce liquide ne participe plus à l'action vitale. Si on introduit une quantité infiniment petite de ce sang vicié dans les veines d'un animal bien portant, la multiplication de ces germes est si rapide qu'ils ne tardent pas à envahir l'organisation tout entière et à la détruire, à la suite de modifications qu'ils font éprouver à la composition du sang, dans lequel se trouvent réunies toutes les conditions propres à favoriser leur multiplication.

L'action toxique du sang septicémié ne provient pas de la présence des bactéries ou des vibrions qui sont contenus dans son intérieur, mais bien des modifications que ces infusoires font éprouver au liquide sanguin, alors qu'ils s'y trouvent à l'état de germes ou de larves. C'est ce que prouvent d'une manière évidente les expériences de M. Onimus, par lesquelles ce savant a fait voir que les bactéries et les vibrions, séparés à l'aide de la dialyse de la masse du sang septicémié, et introduits directement dans le sang, y produisent un effet beaucoup moins énergique que lorsqu'ils y pénètrent avec ce liquide sur lequel ils ont déjà exercé leur action délétère. On est donc conduit à admettre que ce ne sont pas les bactéries développées qui agissent le plus énergiquement sur les éléments du sang, mais que ce sont leurs germes qui, en raison de leur excessive petitesse, pénètrent dans les parties les plus intimes des tissus, et les désorganisent dans le but de se nourrir de leur substance.

Ceci explique pourquoi les animaux dont la vitalité est assez énergique pour que les transformations, à la suite desquelles apparaissent les vibrions, puissent s'accomplir sans que le sang soit complétement vicié, peuvent résister à l'agent toxique qu'on a introduit dans leur intérieur. Le même fait permet de rendre compte de cette circonstance, que le germe ou principe morbide qui engendre la fièvre typhoïde peut également accomplir son évolution dans le corps de certains individus sans occasionner leur mort. tandis qu'il produit ce résultat lorsqu'il s'attaque à des individus moins fortement constitués. Et à ce sujet nous ferons observer que le virus qui provoque la fièvre typhoïde présente dans son action la plus grande analogie avec celle qu'exerce le sang septicémié, et qu'il ne serait pas impossible que quelques gouttes de ce sang introduites dans l'économie servissent de préservatif contre les ravages du virus variolique. En effet, on peut, à l'aide du sang septicémié, reproduire chez les animaux les mêmes effets que ceux qu'on observe dans le cas de la fièvre typhoïde, mais avec un degré d'intensité beaucoup moins énergique.

L'expérience nous ayant appris que les cellules qui composent nos organes, aussi bien que les cellules libres qui nagent dans le plasma sanguin, avant d'avoir perdu toute vitalité, émettent des germes organisés donnant naissance à des êtres microscopiques qui, lorsque leur développement est complet, se présentent sous la forme de bactéries, de vibrions, de spirillus, lesquels amènent la décomposition de la substance organique dans laquelle ils se

propagent. Nous trouvons dans ce fait une explication toute naturelle d'une question qui a fort préoccupé les savants à différentes époques, nous voulons parler de *la génération spontanée*. Les êtres microscopiques que l'on découvre dans les matières organisées qui sont en voie de décomposition ne se forment pas au moyen de la substance de l'être dont le corps se putréfie. Il y a dans ce cas production d'un phénomène physiologique : ce sont les cellules faisant partie de l'organisation, qui, avant de mourir, ont émis les germes qui deviennent des êtres organisés par suite de leur développement, et qui paraissent naître de la matière en décomposition. L'interprétation que l'on donne généralement de la formation spontanée de ces êtres microscopiques n'est pas admissible, car à la vie seule appartient le pouvoir de transmettre la vie ; la mort ne peut rien engendrer, pas même la putréfaction.

Ces sécrétions, produites avant la mort complète, donnent également une explication rationnelle d'une difficulté qui a beaucoup embarrassé les savants et qu'ils ne sont pas encore parvenus à résoudre : nous voulons parler des moyens de distinguer la mort apparente de la mort réelle. Comme la vie cellulaire persiste encore quelque temps après que la vie organique a disparu, il peut arriver que lorsque cette dernière est éteinte, que toute sensibilité et que tout mouvement ont cessé, la vie des cellules existe encore et manifeste sa présence par quelque phénomène qui porte à conclure que le souffle vital n'est pas complétement éteint dans un corps que l'on est porté à considérer comme n'étant plus qu'un cadavre. La mort réelle n'a lieu que lorsque la vie cellulaire a complétement disparu, ce que l'on reconnaît à ce que le galvanisme ne peut plus y exciter de contractions, et que les germes de la putréfaction ont commencé à opérer leur œuvre de destruction.

En résumé, c'est la cellule qui préexiste à l'être organisé, qui le contient en puissance, qui lui survit lorsque le jeu de ses organes s'est arrêté, et que l'insensibilité et l'inactivité l'ont remplacé. Aussi, lorsqu'on veut parvenir à se rendre compte des phénomènes de l'organisation, il faut chercher à pénétrer jusqu'à la cellule, cause première de la vie et du mouvement lorsqu'elle n'est pas entravée dans ses fonctions, cause de mort lorsqu'elle est troublée dans son action. Tout dans la vie est soumis à l'influence de la cellule. Lorsqu'un animal respire, c'est le globule du sang qui préside à cette fonction. Lorsqu'un muscle se contracte, c'est l'élément musculaire, la cellule qui ressent l'action de la chaleur et force le muscle à se mouvoir. Lorsqu'un nerf reçoit une impression des objets extérieurs, c'est la cellule nerveuse qui est affectée, qui sent et qui réagit. Lorsqu'une glande sécrète une humeur, c'est la cellule glandulaire qui forme le produit de la sécrétion. En un mot, la vie de l'ensemble n'est que la résultante de la vie des cellules, dont l'existence individuelle est rattachée au tout, coordonnée et harmonisée pour un but prévu et parfaitement défini. Lorsque l'harmonie cesse d'exister, la maladie est la conséquence du trouble apporté dans la vie cellulaire. De là résulte que, pour rétablir l'équilibre une fois qu'il a été rompu, on doit chercher à débarrasser la cellule des entraves qui gênent son action et qui ne lui permettent plus d'exercer la fonction à laquelle elle est chargée de présider ; mais pour cela il faut connaître la nature des agents qui s'attaquent à la cellule et la mettent dans l'impuissance de fonctionner. Ces agents sont tous des poisons organiques ou inorganiques, des virus ou des substances minérales. Les remèdes à appliquer sont donc des contre-poisons puisés également dans les deux règnes. Des virus inoffensifs introduits dans l'économie peuvent neutraliser les effets dangereux d'un virus toxique, de même que des sels minéraux peuvent détruire le germe de la maladie sans compromettre l'existence du malade. Ainsi, nous avons vu le virus de la vaccine neutraliser le germe qui produit la variole, de même que l'on voit les sels de mercure détruire le virus qui engendre la syphilis.

La médecine scientifique sera fondée du jour où l'on aura constaté que les maladies proviennent des perturbations apportées dans la nature des sécrétions engendrées par les cellules ; car, une fois que la cause du mal sera connue, il deviendra facile d'y porter remède. Mais tant que l'on se refusera à admettre que la vie individuelle est indépendante de la vie des cellules qui entrent dans la composition du corps, et qu'une des propriétés les plus essentielles de ces dernières consiste à sécréter les ferments qui donnent lieu à toutes les réactions chimiques qui s'accomplissent dans l'économie, jamais on ne parviendra à connaître les causes des irrégularités auxquelles est soumis le fonctionnement de la nature hu-

maine. Tant qu'on persistera à ne voir dans le corps humain qu'un mécanisme mis en mouvement par les mêmes forces qui agissent sur les substances inorganiques, on ne parviendra jamais à interpréter l'action qu'exercent les poisons sur l'organisme. Tant qu'on n'aura pas constaté que la vie cellulaire persiste quelque temps après que la vie individuelle a disparu, on ne pourra se rendre compte de la cause qui produit la putréfaction au sein des organes et qui engendre ces maladies que l'on désigne sous les noms de *maladies épidémiques, infectieuses, zymotiques,* et contre lesquelles la médecine actuelle a tant de peine à lutter. Tant qu'on n'aura pas reconnu que le sang est composé en majeure partie de cellules organisées et vivantes, que ces cellules président à la formation et à l'entretien de tous nos organes, et qu'elles peuvent éprouver dans leur nature des modifications qui deviennent l'origine de graves maladies, on ne parviendra pas à rattacher les perturbations qu'on observe dans l'économie à une cause certaine et bien déterminée, et l'on ne saura trouver les véritables moyens d'y porter remède. Pour tout dire en un mot, tant qu'on ne s'occupera pas à rechercher les diverses circonstances qui peuvent avoir de l'influence sur la force vitale, on ne pourra avoir l'espérance de fonder une médecine vraiment scientifique, car cette science ne doit pas se borner à combattre les accidents causés par la maladie, mais à connaître la cause qui l'a déterminée.

APPLICATIONS DE L'INDIGO A LA TEINTURE ET A L'IMPRESSION.

Par M. A. Schultz.

Les anciens recevaient l'indigo de l'Asie (de là le nom *indicum*) et l'employaient pour la peinture. Les Hollandais ne l'ont importé en Europe que vers le milieu du XVIe siècle, époque à laquelle les Italiens commencèrent à l'employer pour les usages de la teinture.

On se servait depuis bien des siècles du pastel pour teindre en bleu, et, jusqu'à ce qu'on apprît à s'en servir, on considéra l'indigo comme une matière colorante inférieure et moins solide.

Pendant le blocus continental, on a essayé de le retirer des feuilles du pastel; mais l'indigo qu'on obtenait était inférieur en qualité et en quantité à celui qu'on préparait avec les plantes indiennes.

Je ne répéterai pas ce qui se trouve dans les livres de chimie sur l'indigo, auxquels je renvoie mes jeunes collègues, en leur recommandant le Traité de Berzélius, qui a étudié longuement et avec succès cette précieuse et intéressante matière colorante.

Dans la manufacture de M. Voortman et chez MM. Prévinaire et Comp., à Haarlem, où nous faisions une grande consommation d'indigo, j'en déterminais la valeur comparative par incinération.

Je commençais par réduire en poudre fine et dessécher dans une étuve chauffée à une température de 100° centigrades, jusqu'à trente et quarante échantillons qu'on me donnait à essayer, de manière à avoir la même quantité d'eau dans tous mes échantillons; je déterminais ainsi la quantité d'eau qui est ordinairement de 2 à 7 pour 100.

J'avais dix petites capsules en cuivre, dans chacune desquelles je mettais 1 gramme d'indigo bien desséché; je chauffais au gaz en faisant remuer alternativement jusqu'à complète sublimation. Mon appareil produisait pour toutes les capsules le même degré de chaleur. Par la couleur du résidu des capsules, je voyais si la sublimation de l'indigotine était complétement faite.

Lorsque l'indigotine s'est dégagée de toutes les dix capsules, on arrête l'opération et on laisse refroidir les résidus dont la couleur varie suivant les indigos et suivant les falsifications.

En pesant les résidus, on détermine la valeur des indigos.

L'exactitude de cette méthode paraît contestable sous bien des rapports; mais je m'étais

assuré plusieurs fois, par le contrôle du rendement en grand, que je pouvais l'employer en toute sécurité, malgré les objections que je métais faites et qui sont les suivantes :

1° L'indigo peut être falsifié avec des substances volatiles qui se subliment en même temps que l'indigotine.

2° Le sublimé provenant de l'indigo contient de l'huile empyreumatique, et moins le bleu d'indigo est pur, plus il donne d'huile empyreumatique.

3° Outre l'huile empyreumatique se dégageant et l'indigo qui se sublime par l'action de la chaleur, il y a volatilisation et décomposition du brun d'indigo et du rouge d'indigo, et c'est principalement cette dernière substance qui rend l'odeur de l'indigo caractéristique pendant la sublimation.

Du moment que des essais comparatifs par le cuvage des pièces m'avaient appris que la manière d'essayer les indigos par sublimation me suffisait, j'ai été conduit à croire que l'huile empyreumatique, le brun d'indigo et le rouge d'indigo doivent contribuer, de concert avec l'indigotine, à teindre mes pièces en bleu et entrer dans les calculs comme agents de teinture. Ce simple raisonnement m'avait paru concluant, malgré les objections que m'avaient suggérées le remarquable travail de Berzélius.

Il ne me restait, par conséquent, plus que celle relative à la falsification de l'indigo avec des substances volatiles.

En supposant qu'on mêle l'indigo avec des substances volatiles, on peut s'en assurer en recueillant les produits de la sublimation ; la matière volatilisée qui a servi à la falsification sera alors facile à reconnaître par l'aspect de l'indigotine mélangée ou modifiée par l'agent volatil, et en analysant le produit de la sublimation on pourra indiquer l'agent falsificateur.

J'ai donné la préférence à ce procédé parce qu'il permet de faire beaucoup d'essais en peu de temps.

Quel que soit le procédé qu'on emploie pour essayer les indigos, il est nécessaire de s'assurer, par le contrôle du rendement en grand, si la méthode employée continue à être exacte.

Je ne crois pas qu'on puisse trouver, si ce n'est l'analyse ou le rendement par teinture, des moyens d'essais donnant des résultats toujours certains ; il faut employer ceux qui réussissent le mieux dans la fabrique où l'on se trouve. Il est impossible, par n'importe quel procédé d'essai, de prévoir tous les cas de fraude.

La falsification de l'indigo est devenue, en Angleterre, une fabrication clandestine ; on y travaille l'indigo comme on travaille le beurre à Paris ; des chevaliers d'industrie, en diminuant un peu le prix, augmentent à leur avantage le poids.

Teinture en uni des tissus de coton.

Donner aux pièces écrues une lessive de dix-huit heures, en prenant, par kilogramme de tissu, 45 grammes de sel de soude ; laver, essorer et enrouler à la machine une ou deux fois et même trois fois les pièces, suivant les tissus. On n'enroule trois fois que les satins, à cause des lisières qui, sans cela, resteraient blanches en se roulant et se plissant.

Les pièces enroulées sont teintes dans des cuves à roulettes en bois, en fer ou en briques recouvertes de ciment, d'une capacité d'environ 4 à 5000 litres.

Au sortir d'une ou de plusieurs cuves, les pièces passent par un compartiment contenant une dissolution faible de chlorure de chaux, à une température de 30 à 40° centigrades, puis entrent d'une manière continue dans la rivière.

Au lieu de passer les pièces en chlorure de chaux, on les oxyde aussi à l'air en les faisant circuler au sortir des cuves sur des roulettes adaptées au plafond de l'atelier.

Les cuves se chargent à raison de :

Indigo broyé.....	1 partie.
Couperose.....	3 —
Chaux.....	3 —

Ajouter le sulfate de fer, dissous dans de l'eau à raison de 45 kilogrammes de sulfate de fer, puis les 15 kilogrammes d'indigo broyé et enfin les 45 kilogrammes de chaux qu'on éteint en deux fois, dans deux baquets.

Il faut au moins trois ou quatre jours de repos à une cuve avant de s'en servir, afin de laisser déposer les matières insolubles et avoir une cuve claire.

Si, au sortir du compartiment contenant la dissolution de chlorure de chaux, les pièces sont vertes, il faudrait augmenter la force de la dissolution de chlorure calcique; si elles étaient violettes, cela indiquerait que le chlorure de chaux, étant trop fort, a détruit une partie de l'indigo; dans ce cas, il faudrait diminuer la force de la dissolution. La couleur des pièces, au sortir de cet oxydant, doit être d'un bleu tirant légèrement sur le vert; de cette façon, il reste encore une trace d'indigo non-oxydé sur les pièces et l'eau de la rivière suffit pour compléter l'oxydation.

Lorsqu'une cuve a été longtemps inactive, l'indigo s'oxyde à la surface et se précipite dans le marc à l'état d'indigo bleu insoluble pour faire place à une nouvelle quantité de liquide.

Ce jeu a lieu constamment, sans qu'on s'en aperçoive; il y aurait perte en travaillant avec une pareille cuve et voici comment:

1° La cuve est affaiblie.

2° Le marc marchant toujours un peu avec la pièce, une partie de l'indigo bleu qui s'y trouve est entraînée par les pièces dans le compartiment contenant la dissolution de chlorure de chaux, s'y précipite en se décolorant, et il ne reste sur la pièce que ce qui a pu s'y fixer, c'est-à-dire l'indigo qui se trouve à l'état soluble dans la cuve.

Dans ce cas, on corrige la cuve en la repiquant, ce qui veut dire qu'on y ajoute de la couperose et de la chaux, et qu'on remue afin de réduire l'indigo inactif du marc.

On ne doit repiquer une cuve qu'autant qu'elle contient, dans le marc, de l'indigo non réduit et inactif. Si elle était trop pauvre, il faudrait la charger avec:

Indigo.....	15 kilogrammes.
Couperose.....	45 —
Chaux.....	45 —

Supposons que nous ayons à remonter une cuve nouvelle. On commence par y mettre l'eau; après les 90 kilogrammes de couperose, remuer.

On y tamise les 30 kilogrammes d'indigo broyé et empâté. On remue jusqu'à parfait mélange pour y ajouter enfin, en trois parties, les 90 kilogrammes de chaux éteinte sous forme de lait.

La chaux doit être tamisée et il faut bien remuer le tout pendant une heure.

Après avoir laissé se former le dépôt pendant trois jours, on peut se servir de la cuve. On commence par faire 30 pièces de 100 mètres en deux fois.

On recharge la cuve de:

Indigo broyé.....	15 kilogrammes.
Couperose.....	45 —
Chaux.....	45 —

Laisser se déposer le marc pendant trois jours; refaire 30 pièces, puis recharger de:

Indigo broyé.....	10 kilogrammes.
Couperose.....	30 —
Chaux.....	30 —

Laisser se déposer le marc et refaire 30 pièces.

Il y a de l'avantage à recharger d'indigo, tant que le marc est à 5 centimètres en dessous des roulettes.

Comme dernière charge, on ne met quelquefois plus que 5 kilogrammes d'indigo et 15 kilogrammes des deux ingrédients.

Après cela, on ne charge plus; mais on repique simplement pour commencer à user la cuve.

On repique généralement avec:

Couperose.....	15 kilogrammes.
Chaux.....	15 —

Ce qui permet de refaire 30 pièces pour repiquer ensuite de la même manière, et ainsi de suite jusqu'à ce que la cuve soit trop pauvre.

Les 120 pièces de 100 mètres qu'on a teintes avec les proportions ci-dessus sont d'un bleu moyen servant pour les cravates des militaires.

Avant de vider la cuve, on a soin de fortement la repiquer et de vider le liquide clair dans une cuve adjacente.

Cette opération, qui a pour but d'utiliser autant que possible la plus grande quantité d'indigo, peut même se faire deux fois avant de remplir la cuve d'eau pour laisser couler définitivement son contenu dans la rivière.

Il y a certainement toujours perte d'indigo dans le marc, qu'on ne parvient jamais à épuiser complétement; le travail du repiquage est coûteux et long, et, lorsqu'il est trop prolongé, coûte quelquefois plus cher que l'indigo qu'on arrive à retirer du marc.

Les cuves vieilles, chargées de marc contenant une grande quantité d'oxyde ferrique et de sulfate de chaux, donnent des bleus ternes; il ne faut s'en servir que pour des articles foncés.

Pour oxyder les pièces passant dans le compartiment de la dissolution de chlorure de chaux, il faut relativement bien plus de chlorure de chaux en se servant d'une vieille cuve, car le fer s'y trouve en partie à l'état d'oxyde ferreux qui s'empare, avant l'indigo, de l'oxygène de l'eau mis en liberté par le chlorure de chaux.

Le genre cuvé se fait beaucoup à Lille sur tissus de lin servant pour blouses et autres vêtements.

Pour monter leurs cuves, les teinturiers font tremper l'indigo dans de l'eau pendant un mois, ce qui me paraît exagéré.

Après avoir ainsi bien trempé leur indigo, ils le broient pendant huit jours et même plus longtemps; lorsque l'indigo mis dans une éprouvette ne se dépose pas au bout de douze heures, c'est une preuve qu'il est suffisamment broyé.

M. Deblon, teinturier important à Lille, n'ayant pu se procurer, pendant la guerre de 1870, de sulfate de fer pour les trois cents cuves de sa manufacture, a eu l'idée de le remplacer par du chlorure de fer qu'il prépare en dissolvant du fer dans de l'acide chlorhydrique.

Il a continué depuis à ne se servir que du chlorure de fer à 40° Baumé, qu'il trouve bien plus avantageux que la couperose ; en effet, il se forme dans ses cuves du chlorure de calcium; ce sel étant soluble reste à l'état liquide, tandis que le sulfate de chaux des cuves à la couperose se précipite dans le fond et forme en grande partie le marc qui occasionne, ainsi que nous l'avons vu, une perte d'indigo et de temps.

Comme l'indigo n'entre qu'à la longue dans les fibres du lin, cette matière textile ne se teint que très-lentement.

On donne un premier cuvage pendant douze heures dans une cuve trouble et faible, en accrochant les pièces par le haut, la lisière opposée des pièces restant libre; le lendemain, on change les pièces de lisière et on cuve encore pendant douze heures.

On continue ainsi les cuvages jusqu'à ce qu'on obtienne la nuance voulue.

On mouille les pièces dans de l'eau bouillante lorsqu'elles sont sèches et on les finit par un cuvage à la roulette.

Passer en acide muriatique à 2° Baumé, rincer et donner un passage en bleu d'aniline, sécher, et les pièces sont finies.

Il faut se servir d'indigo Bengale, qui teint le plus lentement et ne donne pas aussi facilement des inégalités que les indigos qui teignent vite, car, le lin étant très-poreux, il faut au moins trois à six jours pour finir une pièce.

Dans la fabrique de teinture en bleu de M. Obin, à Lille, on procède un peu autrement.

Les cuves sont montées avec :

Indigo Bengale.....	1 partie.
Couperose.....	2 —
Chaux vive.....	3 —

On teint également deux fois en cuve trouble, chaque fois douze heures, en changeant de lisière.

On passe en acide muriatique de 2 à 3° Baumé.

On recuve alors dans des cuves plus fortes en ne fixant chaque fois les pièces qu'à une seule lisière.

Lorsqu'au bout de cinq à six jours de cuvages continuels, et en dernier passage dans la cuve à roulettes, on a obtenu la nuance voulue, on repasse en acide chlorhydrique à 2° Baumé ; rincer et sécher.

M. Obin, après le cuvage, passe ses pièces au baquet en nitrate de fer et sel d'étain, puis les prussiate au baquet tourniquet en se servant continuellement du même bain.

Le procédé suivant, que j'ai employé dans l'ancienne fabrique d'Oberkampf, à Essonnes, est moins coûteux et plus expéditif :

On passe quatre fois au foulard pour 300 mètres de tissu en :

Mordant M à 12° Baumé.....	2 parties.
Eau.....	1 —

Rincer deux fois au foulard.

Passer deux fois au foulard les 3 pièces de 100 mètres dans une dissolution de 150 grammes de sel d'étain dans 40 litres d'eau.

Puis, sans laver, prussiater à 40° centigrades au foulard en :

Prussiate de potasse jaune.....	1200 grammes.
Acide sulfurique.....	3/8 litre.

Passer quatre fois dans ce bain, en prenant le moins d'eau possible.

Rincer deux fois au foulard et sécher.

Préparation du mordant M.

Nitrate de fer à 20° Baumé.....	120 litres.
Sel d'étain.....	3k.500
Cristaux de soude.....	7k.500

Le nitrate de fer se prépare en dissolvant du fer dans de l'acide nitrique.

Les genres de fabrication par cuvage sont nombreux ; je n'indiquerai que les principaux.

RONGEANT BLANC SUR BLEU CUVÉ.

Foularder en bichromate de potasse à 6° Baumé pour les gros bleus et 4° Baumé pour les bleus moyens.

On sèche et on étend une nuit dans un étendage sec à l'abri de la lumière.

On imprime le rongeant blanc suivant :

RONGEANT BLANC.

Eau.....	2 litres.
Amidon blanc.....	375 grammes.

Cuire vingt-cinq minutes et ajouter, à 50° centigrades :

Acide oxalique.....	400 grammes.

On imprime la couleur tiède qu'on laisse agir six à douze heures.

On lave au large à l'eau froide, puis au traquet et on passe en acide sulfurique à 1° Baumé.

Laver de nouveau au traquet et savonner.

Premier savon.

Eau.....	600 litres.
Savon.....	3 kilogrammes.

Une demi-heure à 50° centigrades pour 6 pièces de 100 mètres.

Laver et donner un deuxième savon comme celui ci-dessus à 60° centigrades.

Lavage en eau chaude et séchage.

Ce procédé ingénieux est dû à M. Thompson, de Manchester.

RONGEANT BLANC SUR BLEU CUVÉ.

(*Méthode intervertie.*)

On imprime le rongeant blanc suivant :

RONGEANT BLANC.

Sel de cuisine.....	2 kilogrammes.
Eau.....	4 litres.
Bichromate de potasse...	470 grammes.
Amidon grillé.....	2 kilogrammes.

On passe, au moyen d'une cuve à trois roulettes, par :

Acide sulfurique à 7° Baumé.....	125 litres.
Acide oxalique.....	5 kilogrammes.

Les pièces passent, de ce bain acide, directement dans une cuve à roulettes pleine d'eau à 50° centigrades, puis dans une seconde cuve à roulettes contenant de l'eau chauffée à 45° centigrades.

On lave au clapot-traquet une demi-heure.

On donne un ou deux savons pour aviver le bleu.

Remarque. — Le passage en acide doit se faire très-vivement pour que le blanc ne coule pas.

Pour des dessins chargés, on se sert du rongeant blanc suivant :

RONGEANT BLANC.

Soude caustique à 4° Baumé.....	4 litres.
Bichromate de potasse.....	470 grammes.
Amidon grillé.....	2 kilogrammes.

Vert au quercitron sur bleu cuvé.

(Procédé Dechancé dont l'invention est due à M. Thompson.)

1° Passer quatre fois par les cuves à roulettes en déverdissant en chlorure de chaux, passage en acide muriatique à 2° Baumé, lavage et séchage.

2° Foularder une fois 20 pièces de 80 mètres dans le bain suivant :

Bichromate de potasse.....	3 kilogrammes.
Eau.....	49 litres.

Mélanger à froid avec :

Acétate d'alumine à 10° Baumé.....	61 litres.

On sèche au hot-flue à une température de 35° centigrades, en ayant soin que les pièces au sortir du séchoir soient encore humides.

Après avoir imprimé le rongeant blanc sur bleu cuvé, en ayant bien soin de ne pas dépasser la température de 20° centigrades pour le sécher, on dégomme dans une cuve à roulettes avec 1 seau de craie et 2 seaux de son à une température de 65° centigrades. Laisser tomber les pièces à l'eau, deux lisières, trois battes au clapot et passer une seconde fois en eau de craie à 45° centigrades pendant vingt minutes, en prenant, pour 1,000 litres d'eau, un quart de seau de craie.

Trois battes au clapot.

Teinture de 4 pièces de 80 mètres.

Colle forte.....	1^{k}.500
Quercitron en poudre.....	10 kilogrammes.

Entrer à froid et monter, en trois quarts d'heure, à 40° centigrades, deux lisières à l'eau, trois battes au clapot, rincer et encore trois battes, sécher et apprêter en colle et dextrine.

Remarque. — Il est important de bien choisir les pièces pour les dessins.

Vert au quercitron sur bleu cuvé.

(Procédé anglais employé en Alsace.)

Après le cuvage et le passage en acide, on foularde en acétate d'alumine à 6° Baumé, on sèche sur les plaques à vapeur et on met vingt-quatre heures dans l'étendage avec 27 degrés d'humidité et 30 degrés de chaleur au psychromètre.

On dégomme en silicate de soude à la température de 55 à 65° centigrades.

On donne un second dégommage en boyaux.

On lave et on sèche.

On foularde alors deux fois en bichromate de potasse à 6° Baumé et on sèche au moyen d'un séchoir à plaques à vapeur ou dans une étente à barettes, dont les barettes sont entourées de toile cirée, ce qui empêche le mordant de marquer.

Il faut avoir soin de préserver les pièces de la lumière; on les enroule avec soin et on imprime le rongeant blanc suivant :

RONGEANT BLANC.

Amidon grillé.....	1 kilogramme.
Eau.....	2 litres.
Terre de pipe.....	750 grammes.
Acide oxalique.....	450 —

Teinture en quercitron.

On passe par les cuves à roulettes dans de l'eau tiède.

Lavage au clapot-traquet et séchage.

Vert solide au plombate de chaux.

CUVE AU PLOMBATE.

Chaux vive.....	30 kilogrammes.
Acétate de plomb.....	25 —

On passe cinq minutes au cadre ou au champagne en plombate de chaux ci-dessus.

On rince les pièces encadrées dans une cuve contenant de l'eau froide.

Cuver cinq à dix minutes dans une cuve à indigo, aussi moins quand la cuve est forte.

Moins de temps on reste dans la cuve bleue, mieux cela vaut; il faut donc avoir, comme pour le genre lapis, une cuve très-forte.

Après le cuvage, on laisse s'oxyder le bleu pendant quelques minutes, puis on rince la pièce encadrée dans la cuve à eau ; on enlève la pièce encadrée, on donne trois lisières dans la rivière et on teint en chrome en prenant, pour 420 litres d'eau. 1^{k}.500 de bichromate de potasse; on passe dix à quinze minutes en chromate et on met dans la roue à laver. On nourrit le bain en prenant, pour chaque pièce de 50 mètres, 120 grammes de bichromate de potasse.

On peut ainsi teindre, dans le même bain, 16 pièces de 50 mètres.

Après avoir passé une vingtaine de pièces de 50 mètres dans la cuve au plombate de chaux, on nourrit avec :

Chaux vive.....	8 kilogrammes.
Acétate de plomb.....	6 —

Ce vert, qui est très-solide, ne s'emploie généralement qu'avec des réserves.

Comme le procédé de l'Anglais Mercer, l'inventeur de ce vert, se trouve très-bien décrit dans le *Traité d'impression des tissus*, par Persoz, t. III, p. 378, § 677, je renvoie mes jeunes collègues à cet ouvrage distingué, le plus complet de tous ceux qui ont paru et qui a rendu de grands services à l'industrie de l'impression.

Le procédé de bleu faïencé, décrit dans le tome II du même ouvrage, étant très-bon, je n'ai pas jugé à propos d'en parler, d'autant plus que c'est une fabrication dont on ne fait plus aucun usage.

Je continuerai mon étude sur les applications de l'indigo en teinture et en impression en évitant, autant que possible, de dire à mes lecteurs ce qu'ils peuvent lire dans les nombreux traités de teinture et d'impression.

Bleus et verts solides à l'indigo.

Les bleus solides se font généralement en réduisant l'indigo par le sulfate ferreux et l'hydrate calcique, comme cela se pratique pour la teinture.

Tous les fabricants emploient à peu près les mêmes procédés, qui sont très-connus et que je ne décrirai que pour avoir l'occasion d'indiquer les précautions qu'il faut prendre pour bien réussir cette fabrication.

Les bleus et les verts solides, comme bien des genres de fabrication, ne réussissent bien que lorsque le travail marche régulièrement, c'est-à-dire lorsque le chimiste peut faire à peu près tous les jours, ou au moins à des intervalles rapprochés, un certain nombre de pièces; cela lui permet d'employer ses agents dans le même état de concentration et d'oxydation, et de se trouver ainsi dans les conditions voulues pour travailler facilement et avec sûreté.

Ce n'est souvent que dans ces conditions qu'on peut faire régulièrement de la belle marchandise, quel que soit le genre de fabrication que l'on fasse.

Le procédé *bleu solide*, employé par les fabricants alsaciens, est, comme tous les procédés de ce pays, plus coûteux que celui dont je faisais usage à l'étranger et en Normandie.

Comme les Alsaciens sont les créateurs des nouveaux genres, et que leur marchandise est mieux soignée et plus belle, ils reçoivent des prix qui leur permettent d'être prodigues, tandis que partout ailleurs on est obligé de viser à l'économie.

J'indiquerai les deux procédés.

Voici le procédé alsacien :

Précipité d'indigo.

Indigo broyé, à 250 grammes par litre....	50 litres.
Chaux vive.....	50 kilogrammes.
Sulfate ferreux.....	50 —
Eau.....	600 litres.

On lave quatre fois avec 2,000 litres d'eau. On précipite avec :

Sel d'étain.....	18 kilogrammes.
Acide chlorhydrique.....	18 —

On filtre dans des feutres et on obtient :

Précipité en pâte.....	72 kilogrammes.

Bleu solide foncé.

Précipité d'indigo, dont on exprime 12 litres.....	24 litres.
Gomme Sénégal.....	6 kilogrammes.
Chlorhydrate de fer à 40° Baumé.....	3 litres.

Bleu solide M.

Précipité d'indigo.....	20 litres.
Gomme Sénégal.....	10 kilogrammes.
Chlorhydrate de fer à 40° Baumé.....	3 —

Bleus pâles.

Bleu solide M.....	4 litres.	4 litres.	4 litres.	4 litres.
Eau de léiocome.....	4 —	8 —	12 —	24 —
Chlorhydrate de fer à 40° Baumé.....	1/2 kilogr.	1 kilogr.	1 kilogr. 1/2.	3 kilogr.

Traitement des bleus solides après l'impression.

Immédiatement après l'impression, on passe les pièces en eau de chaux, en ayant bien soin de vider les cuves lorsqu'elles deviennent bleues.

Première cuve.....	Eau.....	2800 litres.
	Chaux vive.....	350 kilogrammes.
	Bichromate de potasse.....	2 kilogrammes 1/2.
Deuxième cuve.....	Eau.....	1800 litres.
	Chaux vive.....	250 kilogrammes.
Troisième cuve.....	Eau.....	400 litres.
	Chlorure de chaux à 8° Baumé...	30 —

On passe les pièces dans les trois cuves à froid en été et à 40° centigrades en hiver.

Les pièces restent six à sept minutes à passer par les trois cuves.

On étend au large les pièces dans la rivière pendant deux heures.

Passage au clapot-traquet.

Passer en acide sulfurique à 3° Baumé, une demi-heure à froid.

Rincer à la rivière et passer en acide sulfurique à 2° Baumé pendant douze heures, soit une nuit.

Savonnage.

Savon..... 3 kilogrammes.
Eau..... 600 litres.

Y passer 6 pièces de 100 mètres à une température de 50° Réaumur pendant une demi-heure.

Lorsque le blanc des pièces est sali par le coulage du bleu, on donne un deuxième savon comme le premier.

Quand le bleu est trop foncé, on donne un chlore à la vapeur et on resavonne.

Voici le procédé de bleu solide que j'ai employé chez MM. Ehrenberg et Richter, à Eilenburg (Prusse). Entré en 1842 dans cette maison qui débutait, j'en suis sorti en 1849, époque à laquelle elle était la maison qui fabriquait le mieux en Allemagne.

Précipité d'indigo.

Indigo broyé avec de l'eau..... 3 kilogrammes.
Ajouter :
Sulfate ferreux..... 9 kilogrammes
dissous dans :
Eau..... 20 litres
puis encore :
Eau..... 60 litres
et ensuite :
Chaux vive éteinte..... 12 kilogrammes
avec :
Eau..... 110 litres.

Remuer pendant une heure et précipiter en prenant, pour 30 litres de liqueur claire ci-dessus :

Sel d'étain..... 1 kilogramme
dissous dans :
Acide chlorhydrique..... 1 kilogramme.

Filtrer à travers un filtre en drap.

On obtient, avec les 3 kilogrammes indigo ci-dessus :

Liqueur claire..... 150 litres.
qui donnent :
Précipité..... 20 kilogrammes.

Une heure après l'impression, on passe en chaux en prenant, pour 2,000 litres d'eau :

Chaux vive..... 150 kilogrammes.

Au sortir de la cuve de chaux, les pièces passent dans une autre petite cuve de chlorure de chaux contenant 300 litres d'eau, dans laquelle on met 20 litres de chlorure de chaux à 8° Baumé.

En sortant du chlorure de chaux, les pièces tombent dans la rivière où elles sont entraînées par le courant.

On pend au large les pièces pendant deux heures dans la rivière et on les lave au clapot ou dans la roue à laver.

Lorsqu'on voit que les pièces coulent pendant le passage en chaux, on les fait marcher plus vite.

Les pièces ne restent pas plus d'une minute dans le bain de chaux et, lorsque le coulage de la couleur vous force d'accélérer le passage, elles ne restent quelquefois pas plus d'une demi-minute ou d'un quart de minute dans le bain de chaux.

Pour avoir des nuances toujours régulières, il faut, surtout en été, essayer chaque fois la couleur en la faisant imprimer avant de faire les pièces.

Bleu foncé.

Précipité..... 8 litres

exprimés à 4 litres qu'on épaissit à l'amidon grillé.

Bleus clairs.

Précipité	2 litres.	2 litres.	1 litre.	1 litre.	1 litre.
Eau d'amidon grillé	2 —	3 —	2 —	5 —	6 —
Mélasse	1/4 —	1/4 —	1/4 —	1/4 —	1/4 —

Voici le procédé de bleu solide qui donne les couleurs les plus vives ; je l'ai employé chez M. Przibrom, à Prague (1849 à 1852) :

Indigo désoxydé.

Soude caustique à 14° Baumé	10k.500
Indigo en poudre	1k.770
Étain en grenailles	1k.500

Chauffer dans une chaudière en fer jusqu'au bouillon et laisser bouillir deux heures et demie.

Bleu foncé au rouleau à la gomme.

Indigo désoxydé ci-dessus	5 kilogrammes.
Dissolution pour bleu foncé ci-après	10 —

Dissolution pour bleu foncé à la gomme.

Cassonade	4k,500
Acide tartrique	9 kilogrammes.
Eau de gomme Sénégal	13 litres.

Dissoudre au bain-marie.

Bleu clair au rouleau à l'amidon grillé.

Indigo désoxydé ci-dessus	3 kilogrammes.
Dissolution pour bleu clair ci-après	5 litres.
Eau d'amidon grillé	20 —

Dissolution pour bleu clair et foncé à l'amidon grillé.

Amidon grillé foncé	4 kilogrammes.
Eau	8 litres.
Acide tartrique	2k.500
Cassonade	4 kilogrammes.

Bleu foncé au rouleau à l'amidon grillé.

Indigo désoxydé ci-dessus	3 kilogrammes.
Dissolution pour bleu foncé ci-dessus	5 litres.

Bleu clair au rouleau à la gomme pour guillochés et mille raies.

Indigo désoxydé ci-dessus	3 kilogrammes.
Dissolution ci-après pour bleu clair	10 litres.

Dissolution pour bleu clair à la gomme.

Acide tartrique	5k.750
Cassonade	5k.750
Eau	12 litres.
Eau de gomme Sénégal	24 —

Le traitement de ce bleu, après avoir imprimé les pièces, est le même que pour le bleu précédent au précipité d'indigo.

J'avais oublié de dire, en parlant des bleus au précipité d'indigo, que, pour les dessins chargés et les fonds, il est bon de bien broyer le précipité avant de s'en servir ; on obtient par là des teintes bien plus unies.

Vert solide au rouleau.

Acétate de plomb	2 kilogrammes.
Nitrate de plomb	750 grammes.
Acide chlorhydrique	500 —
Sel d'étain	500 —
Gomme Sénégal	1k.875
Nitrate ferreux	1 litre.
Mélasse	1 —
Précipité d'indigo, exprimé à 4 kilogrammes.	8 kilogrammes.

Préparation du nitrate ferreux à 15° Baumé.

Nitrate de plomb.....	1k.500
Sulfate de fer.....	1k.500
Eau.....	6 litres.

La réussite de ce vert dépend beaucoup de la manière de le préparer; ainsi, il est de toute nécessité de broyer d'abord, pendant une heure, le précipité d'indigo, puis d'ajouter le mélange ci-dessus et de broyer encore pendant douze heures.

Par le broyage, le précipité se mélange bien avec les sels de plomb; le vert est plus uni, plus beau et on n'obtient jamais sur les dessins les petites taches jaunes qui ont fait renoncer, à bien des imprimeurs, de fabriquer l'article vert solide.

Pour éviter ces petites taches jaunes, il faut aussi passer les pièces blanches, la veille de l'impression, en eau bouillante.

De suite, après l'impression du vert, on passe en eau de chaux, en prenant pour :

Eau.....	2000 litres.
Chaux vive.....	300 kilogrammes.

Il faut que la cuve soit montée douze heures avant de s'en servir.

Au sortir de la chaux, les pièces passent dans le petit compartiment de chlorure de chaux comme pour les bleus solides.

Après avoir pendu deux heures au large les pièces dans une rivière bien courante, on les passe en :

Bichromate de potasse...	1 kilogramme.
Alun.....	1 —
Eau.....	420 litres.

On donne dans ce bain quatre tours à chaque pièce et on les pend encore une heure dans la rivière, et enfin on les met dans les roues à laver deux fois; chaque fois une demi-heure, en les démêlant après le premier lavage à la roue.

On sèche les pièces à l'air, si cela est possible.

Nous avons fait, à Eilenburg, beaucoup de verts solides avec noir d'application et aussi des doubles verts; cet article nous était bien payé parce que nos concurrents ne savaient pas le fabriquer.

En prenant les précautions que je viens d'indiquer, cette fabrication donne des résultats très-réguliers; je crois qu'on y reviendra parce qu'elle est belle et solide.

GENRE LAPIS.

C'est à l'Angleterre que nous devons la machine à imprimer et la manière de graver les rouleaux à la molette et au pantographe, le cuvage à la roulette, le séchage continu à la vapeur, l'oxydation continue, la teinture, les savonnages continus, et encore bien d'autres procédés qui permettent de travailler mécaniquement en économisant la main-d'œuvre, si coûteuse dans ce pays qui possède au plus haut degré le génie du travail mécanique.

Faire mécaniquement de grandes quantités de marchandises au plus bas prix possible, tel est le problème dont les Anglais ont si ingénieusement trouvé la solution.

Tandis que nous faisions le genre lapis à la planche, en imprimant, avec trois ouvriers, 1 pièce de 100 mètres par jour, les Anglais imprimaient au rouleau, avec le même nombre d'ouvriers, en dix heures de travail, 60 pièces de 100 mètres.

Soixante fois plus de travail avec le même nombre d'ouvriers, essayez donc de lutter avec une pareille concurrence! c'était impossible. Aussi les grands débouchés de l'Angleterre lui sont-ils restés fidèles.

Réserve blanche lapis à la main et au rouleau.

Eau.....	3 litres.
Jus de citron à 32° Baumé.....	2 kilogrammes.
Terre de pipe.....	5 —

D'un autre côté :

Eau	3 litres.
Jus de citron à 32° Baumé	2 —
Sublimé corrosif	1750 grammes.
Amidon grillé	5 kilogrammes.
Saindoux	370 grammes.
Térébenthine	185 —
Chlorhydrate de zinc à 50° Baumé	1500 —

Mélanger et faire cuire la couleur.

Réserve rouge lapis à la main et au rouleau.

Acétate d'alumine	4 litres.
Verdet	186 grammes.
Terre de pipe	4k.500
Saindoux	140 grammes.
Térébenthine	140 —

A part :

Acide arsénieux	370 grammes

dissous dans :

Acétate d'alumine	3 litres.

A part :

Acétate d'alumine	2 litres.
Gomme Sénégal	1k.500
Muriate de zinc à 50° Baumé	500 grammes.
Décoction de campêche à 5° Baumé	1/4 litre.

On mêle les 3 parties du rouge faites séparément et à chaud, on passe par un tamis et on imprime.

Lorsque j'imprimais la réserve blanche et rouge ci-dessus au rouleau, je faisais broyer les couleurs pendant douze heures.

Autre réserve blanche lapis à employer pour des dessins chargés.

Eau	4 litres.

Y dissoudre à chaud :

Arséniate de potasse	1k.540
Sublimé corrosif	0k.341

A part, dans une chaudière plus grande :

Terre de pipe	3 kilogrammes

sur lesquels on verse peu à peu les trois quarts de l'eau ci-dessus pour délayer la terre de pipe.

Bien remuer et ajouter le reste du bain ; remuer encore bien après cette addition, puis à part :

Colophane	341 grammes.
Graisse fine	341 —

Fondre ensemble à l'ébullition ; mettre alors de suite ce mélange dans la couleur ci dessus, remuer de nouveau et ajouter :

Eau de gomme (à 1 kilogrammme par litre)	3 litres

mêlée à :

Eau	1 litre.

Chauffer le tout à 60 ou 70° centigrades et ne tamiser la couleur que froide. Colorer la réserve avec du carmin d'indigo.

Réserve rouge lapis.

Eau	4 litres.
Alun	2k.250
Acétate de plomb	1k.875

Ensuite à part, dans une chaudière plus grande :

Terre de pipe	2k.750

que l'on délaye avec les trois quarts du bain ci-dessus et, longtemps avant d'y ajouter le reste du bain, ajouter :

Verdet de 1re qualité..... 186 grammes.

macéré d'avance dans :

Eau ..... 2/3 litre.
Extrait de Sainte-Marthe à 5° Baumé..... 1/2 —

Fondre à part :

Graisse fine..... 500 grammes.
Colophane ..... 100 —

Bien faire bouillir à part ce mélange dans une petite chaudière et le verser vivement dans la couleur; remuer encore le tout, puis, pour terminer, ajouter :

Eau de gomme (à 1 kilogramme par litre)..... 1k.750

Chauffer la couleur de 60 à 70° centigrades pendant une demi-heure et la tamiser à froid.

Réserve puce lapis.

Acétate d'alumine à 9° Baumé..... 4 litres.
Pyrolignite de fer à 15° Baumé..... 3 —
Sel ammoniac..... 190 grammes.

Chauffer un peu et ajouter :

Sulfate de cuivre..... 250 grammes.

Chauffer davantage en ajoutant :

Verdet ..... 250 grammes.

Ajouter peu à peu à :

Terre de pipe..... 2 kilogrammes.
Eau gommée (1 kilogramme par litre)..... 2 litres 1/2.
Eau..... 1/2 litre.

Réserve cachou lapis.

Eau..... 2 litres 1/2.
Cachou jaune ..... 560 grammes.
Verdet fin..... 140 —

Bouillir pendant quinze minutes.

Arrêter le bouillon et ajouter de suite :

Acide acétique à 40 pour 100 d'acide cristallisable..... 1/2 litre.
Sel ammoniac..... 140 grammes.

Délayer dans une autre chaudière 2 kilogrammes de terre de pipe avec le bain ci-dessus, en remuant bien, ajouter :

Graisse..... 280 grammes.
Résine..... 155 —

Bouillir pour mettre ensuite dans la couleur :

Eau gommée (à 1 kilogramme par litre)..... 3 litres.

Noir lapis.

Pyrolignite de fer à 15° Baumé..... 30 litres.
Eau ..... 30 —
Amidon blanc..... 8 kilogrammes.

Bouillir une heure et ajouter la dissolution de :

Verdet commun..... 1 kilogramme.

dissous d'avance dans :

Acide pyroligneux..... 2 litres.

Bouillir encore un quart d'heure.

Cette couleur se conserve huit jours.

Préparation de l'acétate d'alumine servant pour les rouges lapis.

Eau	100 litres.
Alun	50 kilogrammes.
Acétate plombique	50 —

En imprimant au rouleau la réserve blanche lapis, le mercure du sublimé corrosif blanchit les rouleaux de cuivre qui décompose une petite partie du chlorure mercurique; la décomposition cesse lorsque le rouleau est entièrement blanc; il n'y a donc aucun inconvénient à se servir, pour l'impression, de chlorure mercurique.

Après l'impression qui doit se faire avec des rouleaux profondément gravés, on oxyde les pièces pendant quarante-huit heures avec 32 degrés d'humidité et 35 degrés de chaleur au psychromètre.

Puis on fait sécher les pièces pendant douze heures, en les étendant dans un endroit sec, chauffé à 30° centigrades. Ce séchage est très-important pour la réussite du genre lapis, car si les pièces étaient humides les couleurs seraient traversées par le bain des cuves et réserveraient mal l'indigo.

Cuver trois, quatre et cinq minutes, selon la force de la cuve faite avec :

Indigo	12 kilogrammes.
Sulfate ferreux	36 —
Eau	400 litres.

Ajouter :

Chaux vive (qu'on éteint préalablement)	24 kilogrammes.

On ajoute de l'eau jusqu'à ce que la cuve soit entièrement pleine.

Laisser égoutter sur le champagne, puis pendre les pièces dans une eau courante ou laver dans une cuve à teindre pendant un quart d'heure à l'eau courante, puis bouser pendant une demi-heure en boyaux dans une cuve à garance à 60° centigrades, pendant une demi-heure avec 4 seaux de bouse et 7 kilogrammes de craie pour 6 pièces de 50 mètres.

Lavage au clapot-traquet.

Deuxième bousage pendant une demi-heure à 60° centigrades, sans craie, avec de la bouse.

Lavage au clapot-traquet.

Teinture pour 6 pièces de 50 mètres (dessins chargés).

Garancine	4 kilogrammes.
Sapan	3 —
Sumac	5 —
Quercitron	8 —
Colle en gelée (à 125 grammes par litre)	4 litres.

Teindre en deux heures de 60 à 70° centigrades.

Teinture pour 6 pièces de 50 mètres pour fonds puces et rouges.

Garancine	5 kilogrammes.
Lima	1 —
Sapan	4 —
Sumac	7 —
Quercitron	10 —
Colle en gelée (à 125 grammes par litre)	1 litre.

Teindre en deux heures, de 60 à 70° centigrades.

Laver au clapot-traquet jusqu'à ce que les pièces ne dégagent plus, et chlorer à la vapeur jusqu'à $^1/_2$ degré Baumé.

Laver au clapot-traquet, sécher et imprimer le jaune d'application à la planche, qu'on oxyde pendant vingt-quatre heures avec 27 degrés d'humidité et 30 degrés de chaleur.

Laver au clapot-traquet, sécher et apprêter.

Je finis la fabrication des lapis en indiquant un *procédé rouge rongeant lapis* trouvé, je crois, à Rouen, et fait par le système de Thompson, en foulardant les pièces cuvées en bleu, en bichromate de potasse, comme pour le rouge blanc sur bleu cuvé; on sèche au hot-flue ou sur les plaques à vapeur et on imprime le rongeant suivant :

Rouge rongeant sur bleu cuvé.

Acétate d'alumine à 10° Baumé.....	1 litre.
Amidon blanc.....	155 grammes.
Acide oxalique.....	220 —

Après l'impression, on passe en ammoniaque liquide, on dégomme et on teint en garancine.

DES RÉSERVES.

Les réserves blanches et orange de chrome pour gros bleu s'impriment sur le continent à la planche, tandis qu'on les fabrique à la machine en Angleterre; je décrirai les procédés employés pour les rouleaux et ceux dont on fait usage pour l'impression à la planche, ainsi que cela se fait beaucoup en Belgique, dans les contrées du Rhin et dans le midi de la France; il est inutile que je dise que la production anglaise est beaucoup plus considérable et meilleur marché que partout ailleurs, surtout pour l'impression double face qui se fait en Angleterre et chez MM. Prévinaire et Comp., au rouleau, disposé de manière à permettre d'imprimer en même temps l'envers et l'endroit des pièces.

Dans les formules suivantes, qui servent pour l'impression à la main, le pot est de 1150 grammes et la livre de 500 grammes.

Réserve blanche pour gros bleu.

Terre de pipe.....	20 livres.
Eau.....	2 pots 1/2.
Nitrate de cuivre à 50° Baumé.....	7 pots.
Dissolution de potasse à 21° Baumé.....	1 pot 1/2.
Gomme Sénégal.....	6 livres.

La réserve blanche seule s'imprime sur des pièces blanches; les autres réserves s'impriment sur des pièces teintes en bleu clair.

Les pièces sont doublées de manière que les envers des deux pièces se touchent; on les accroche ainsi au cadre ou au champagne.

Les envers se touchant, les pièces ne se teignent que d'un côté et absorbent moins d'indigo que si l'on cuvait une seule pièce à la fois.

Réserve orange pour gros bleu.

Eau.....	6 pots.
Acétate de plomb.....	10 livres.
Litharge.....	7 —

Faire bouillir une demi-heure et ajouter l'eau qui s'est évaporée, puis :

Nitrate de plomb.....	14 livres.
Sulfate de cuivre.....	11 —
Verdet.....	1 —
Gomme Sénégal.....	7 —

Réserve verte pour gros bleu.

Terre de pipe..... 14 livres.

délayée dans :

Eau.....	3 pots.
Sulfate de plomb préparé en lavant le résidu de la préparation de l'acétate d'alumine.....	40 livres.

Eau.....	8 pots.
Nitrate de plomb.....	10 livres.
Verdet ordinaire.....	15 —

Gomme Sénégal.....	12 livres.
Eau.....	6 pots.

En se servant de cette couleur pour l'impression au rouleau, on l'épaissit à l'amidon blanc.

Réserve rongeante pour gros bleu.

Terre de pipe	20 livres.
Eau	4 pots 1/2.
Verdet ordinaire	12 livres.
Sulfate de cuivre	12 —
Eau	7 pots.
Amidon blanc	4 livres 1/2.
Dextrine	2 — 1/2.
Eau	2 pots 1/2.
Campêche à 5° Baumé	1/2 pot.

Au moment de l'employer, on prépare la réserve à imprimer de la manière suivante :

Couleur ci-dessus	4 pots.
Bichromate de potasse	1 livre.
Eau	35 onces (mesurées).
Acide chlorhydrique	28 —
Nitrate de cuivre à 50° Baumé	42 —

Réserves pour l'impression au rouleau employées en Angleterre. — Réserve blanche pour gros bleu.

Eau	40 litres.
Acétate de chaux solide	10 livres.
Sulfate de cuivre	50 —
Sulfate de zinc	5 —

Bouillir une demi-heure, ôter l'écume, laisser déposer.

Bain clair ci-dessus	8 litres.
Farine	3 livres.
Amidon grillé foncé	1 —

On fait bouillir dix minutes.

Réserve orange pour gros bleu.

Sulfate de plomb.

Pyrolignite de plomb	40 livres.
Litharge	40 —
Eau	100 litres.

Bouillir et précipiter avec :

Acide sulfurique	8 livres.

On lave le précipité deux fois.

Couleur.

Eau	6 litres.
Acétate de plomb	6 livres.
Litharge	3 —

Après dissolution, ajouter :

Sulfate de cuivre	17 livres.
Nitrate de plomb	16 —

Dans une chaudière à part :

Farine	4 livres.
Amidon grillé	1 —
Sulfate de plomb	4 litres.
Eau	1 —

Mêler, bouillir et remuer.

Réserve blanche employée en Écosse.

Eau	2 gallons.
Sulfate de cuivre	6 livres.
Sulfate de zinc	3 —

Dissoudre aussi froid que possible.

Farine	10 livres.
Amidon grillé	2 —

Bouillir vingt minutes, remuer à tiède et ajouter :

Nitrate de cuivre à 50° Baumé	1 livre 1/4.

Réserve orange employée en Écosse.

Eau	1 gallon.
Sulfate de cuivre	4 livres 1/2.
Nitrate de plomb	2 — 1/2.
Pyrolignite de plomb	11 —

Dissoudre à tiède et épaissir avec :

Farine	2 livres.
Amidon grillé	1 —

En examinant la composition de ces réserves, on dirait qu'il est impossible de dissoudre d'aussi grandes quantités de sels dans aussi peu d'eau ; on y arrive pourtant, l'eau de cristallisation aidant.

En dissolvant les sels aussi froids que possible, la cristallisation dans la couleur n'a pas lieu aussi facilement que si la dissolution se faisait à une température élevée.

L'application de l'orange de chrome aux réserves est due à Walter Crum. On ne se figure pas toutes les difficultés qu'il a fallu surmonter pour trouver ces réserves qui doivent être imprimées à tiède en se servant de bassines à double fond, dans lesquelles on fait entrer de la vapeur.

Il ne faut préparer que les réserves dont on a besoin dans la journée même, et les renouveler le plus souvent possible en se servant de gravures profondes.

Traitement des pièces imprimées avec la réserve orange pour gros bleu.

1° Tremper en cuve de chaux pendant dix minutes.
2° Teindre en gros bleu.
3° Passage en acide sulfurique à 6° Baumé.
4° Rinçage.
5° Passage en acide sulfurique à 6° Baumé en donnant sept à huit tours.
6°

Bichromate de potasse	2 livres.
Chaux	1 —
Eau	2 gallons.

On fait bouillir vingt minutes et on épuise à l'eau chaude jusqu'à 2° Baumé.

Il faut que le chromate de chaux soit bien caustique ; à cet effet, on le sature avec de l'eau de chaux claire.

On monte la cuve en prenant, pour 12 parties de chromate de chaux à 2° Baumé, 1 partie de lessive de potasse caustique à 6° Baumé.

On se sert pour la teinture en orange d'une chaudière à roulettes en cuivre à double fond, chauffée à la vapeur afin d'avoir constamment une température de 95 à 100° centigrades.

On ne réussirait pas bien en chauffant directement à la vapeur, car on n'obtiendrait ainsi qu'une température de 75° centigrades, insuffisante pour teindre régulièrement.

Les pièces passent au large dans la chaudière à roulettes et y restent trois à quatre minutes ; si elles ne sont pas d'un orange foncé, bien uni et bien nourri, il faut les repasser une seconde fois dans le bain de chromate de chaux en marchant plus ou moins vite, selon que la teinture l'exige.

On rince et on sèche.

L'emploi *de la réserve rongeante* permet de multiplier à l'infini les différents genres gros bleu en obtenant à la planche, à la perrotine ou au rouleau, sur les pièces teintes en bleu clair, du blanc au moyen de la réserve rongeante, du bleu clair au moyen de la réserve blanche, du vert de chrome avec la réserve verte, de l'orange de chrome avec la réserve orange et cuvant gros bleu.

On varie aussi beaucoup les fonds gros bleu avec blanc en rentrant de la réserve blanche au jus de citron et de la réserve rouge à l'acétate d'alumine, puis plaquant au mille-point avec du cachou garancine et teignant en garancine.

D'autres variations s'obtiennent soit en rentrant de différentes manières les pièces gros bleu, petit bleu et blanc, soit en les plaquant ou foulardant en acétate d'alumine, réservant ou rougeant le blanc et teignant de différentes manières pour rentrer encore d'autres couleurs si le genre de fabrication l'exige.

L'emploi du chlorure de manganèse, en fixant le peroxyde de manganèse sur le tissu blanc qui se teint ainsi avec une seule trempe en gros bleu, permet aussi de réaliser une foule de genres très-intéressants et qu'on ne fait plus.

Les genres cuvés sont les plus nombreux; aucune autre matière colorante ne se prête à autant de variations.

Je finirai les genres cuvés en indiquant la fabrication de l'article fond gros bleu avec vert, dont on fait de grandes quantités en Belgique et dans les pays d'Outre-Rhin.

Réserve verte au rouleau.

Eau	3 litres 1/2.
Acétate de plomb	5 livres 1/2.
Nitrate de plomb	5 — 1/2.
Sulfate de cuivre	8 —
Eau gommée	4 litres 1/2
Sulfate de plomb	17 livres.
Terre de pipe	2 —

Après l'impression de la réserve verte sur des pièces cuvées en bleu clair, on passe :

1° Vingt minutes en acide sulfurique à 4° Baumé;

2° Rincer et passer, pendant vingt minutes, en acide sulfurique à 2° Baumé; rincer et mettre les pièces à l'hydro-extracteur;

3° Passage, en eau de chaux claire et froide, au large dans une cuve à roulettes;

4° Recommencer une seconde fois le même passage en eau de chaux claire et froide;

5° Passer, dans un bac ordinaire en bichromate de potasse, une demi-heure à une température de 50° centigrades; laver et sécher.

Sur les conditions de la formation du borax octaédrique.

Par M. D. Gernez.

Depuis les observations de MM. Payen, de Robiquet et Pellerin, on sait que le borax peut former avec l'eau deux hydrates contenant, l'un 5 équivalents et cristallisant en octaèdres réguliers, l'autre 10 équivalents et cristallisant en prismes rhomboïdaux obliques. On admet communément que les cristaux à 5 HO constituent une forme du borax stable seulement à une température relativement élevée, et que le sel à 10 HO est la forme stable à basse température, assimilant ainsi les deux variétés de borax aux formes dimorphiques du soufre, des acides arsénieux et antimonieux, etc. *A priori*, une pareille assimilation n'a pas de raison d'être, puisqu'il s'agit ici de deux corps ayant une constitution différente; mais on l'a étayée sur ce fait que la solution concentrée de borax donnait par refroidissement, jusqu'à 56 degrés par exemple, d'autant plus de borax octaédrique qu'elle avait été plus longtemps soumise à l'influence d'une température élevée. La chaleur déterminerait ainsi, dans la dissolution, la transformation moléculaire qui produirait le borax octaédrique.

Le fait d'une transformation de ce genre, dans les substances qui présentent le dimor-

phisme, est assez fréquent pour qu'on l'ait admis dans ce cas différent sans en contrôler sérieusement l'exactitude: je vais indiquer sommairement quelques expériences qui établissent que les solutions de borax ne subissent pas la modification dont il s'agit lorsqu'on les chauffe pendant un temps quelconque et que les phénomènes auxquels elles donnent lieu ne présentent pas la complication qu'on leur avait attribuée.

Lorsqu'on dissout du borax dans l'eau, en dépassant peu la saturation, la solution reste sursaturée et se conserve indéfiniment liquide, à la température ordinaire, dans un ballon de verre dont le col, maintenu incliné, ne permet pas aux poussières cristallines disséminées par l'opérateur de rencontrer le liquide. Vient-on à le toucher avec une parcelle de borax prismatique, l'excès de sel dissous se dépose rapidement sous forme de cristaux prismatiques.

Si la solution est très-concentrée, si elle contient par exemple à 12 degrés plus de 1.5 de sel pour 2 d'eau distillée, si, de plus, elle est conservée à l'abri des poussières de borax, elle abandonne peu à peu spontanément des cristaux octaédriques qui restent transparents au milieu de la solution, laquelle est encore assez riche en sel pour être sursaturée, et l'on pourrait y faire naître des cristaux prismatiques par le contact d'une parcelle à 10 équivalents d'eau.

Ce dépôt de cristaux octaédriques, dont l'abondance dépend de la concentration du liquide, s'effectue à toutes les températures pendant le refroidissement même à 8 degrés; le poids de ce dépôt est le même dans les solutions que l'on a soumises à une ébullition de plusieurs heures (sans perte d'eau) et dans celles dont l'ébullition n'a duré qu'une minute.

De plus, si, par évaporation dans le vide, on concentre la solution, elle abandonne peu à peu, sous forme de cristaux octaédriques, tout le sel qu'elle contient.

Il en est de même lorsqu'on fait à froid une solution de borax avec un grand excès d'eau, pour éviter les parcelles non dissoutes, et qu'on la concentre peu à peu dans le vide sec à une température de 10 à 12 degrés; tout le sel se dépose ainsi en octaèdres sans résidu.

Ainsi les formes octaédrique et prismatique que présente le borax peuvent s'obtenir toutes deux à basse température, la première spontanément et par le refroidissement d'une solution chaude ou l'évaporation à froid d'une solution étendue: sa production est analogue à celle des cristaux de $NaOSO^3 + 7HO$ dans les solutions concentrées de sulfate de soude; l'autre ne se produit dans les solutions sursaturées qu'au contact d'un cristal prismatique, comme les cristaux de $NaOSO^3 + 10HO$, qui ne se forment qu'au contact d'un cristal de cette substance ou d'un corps isomorphe. C'est un cas particulier d'un phénomène dont j'ai signalé depuis longtemps la généralité, et il n'y a pas lieu d'attribuer à l'action prolongée de la chaleur sur la solution de borax un effet d'une nature particulière.

D'après cela, l'explication des faits observés sur le borax est des plus simples. La température de 56 degrés qu'on a indiquée comme limite inférieure à la production du borax octaédrique n'est, en réalité, qu'une température voisine de la limite supérieure à laquelle on peut observer la production du borax prismatique, car le sel perd une partie de son eau à cette température.

De plus, si les cristaux octaédriques abandonnés à l'air des fabriques ou des laboratoires y deviennent peu à peu d'un blanc opaque et semblent s'effleurir, cela tient à ce que l'eau mère interposée entre les assises cristallines est, en réalité, sursaturée, c'est-à-dire contient plus de borax qu'elle ne dissoudrait de sel à 10 équivalents à cette température, mais plus assez pour déposer du sel à 5 équivalents; par suite, l'arrivée d'une parcelle prismatique produit dans cette eau mère des cristaux interposés d'une forme et d'un indice de réfraction différents : il en résulte une tache blanche qui envahit graduellement la masse entière.

Je me suis du reste assuré que des cristaux octaédriques transparents, obtenus dans le vide sec par une évaporation prolongée pendant un mois, sont restés plusieurs jours parfaitement limpides dans l'air saturé d'humidité.

Quant à l'augmentation de la quantité de borax octaédrique déposée par suite d'une ébullition prolongée, augmentation que plusieurs chimistes ont signalée, elle tient sans doute à ce qu'on aura négligé de retenir dans l'appareil toute la vapeur d'eau dégagée pendant l'ébullition; il en sera résulté une solution plus concentrée qui devait abandonner, par le refroidissement, une plus grande quantité de borax octaédrique.

PROCÉDÉ POUR DOSER LA CAFÉINE DANS LE THÉ (1).

E. Lieventhal (2) traite par le chloroforme à l'ébullition le thé finement pulvérisé. Après refroidissement, il verse le contenu du matras sur un filtre, le lave complétement au chloroforme, verse la liqueur filtrée dans un petit matras à large col et distille le chloroforme. On fait bouillir le résidu à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, en agitant avec une baguette de verre; on filtre et l'on évapore la liqueur filtrée. La caféine reste à l'état de masse cristalline. Quant on a chassé par la distillation la dernière trace de chloroforme, on obtient la caféine dans un tel état de pureté que l'on peut avec elle reproduire la réaction par l'eau de chlore et l'ammoniaque. Un essai que l'on fit pour doser la caféine par ce procédé donna des résultats satisfaisants. L'essai fut fait avec un thé dont toute la caféine avait été complétement extraite par l'eau. 100 grammes de ce thé furent mélangés avec 1 gramme de caféine pure, et traités par le chloroforme comme il a été dit. On retrouva la même quantité de caféine.

DES DIVERSES MÉTHODES DE DOSAGE DE LA CAFÉINE.

R. Weyrich (3) a soumis à des essais comparatifs les méthodes proposées par Mulder, Péligot, Claus, Zœller et Liventhal pour le dosage de la caféine.

La méthode de Péligot consiste essentiellement dans la précipitation par l'acétate basique de plomb avec une faible addition d'ammoniaque. Après avoir lavé avec soin, on décompose la liqueur filtrée par l'hydrogène sulfuré, on filtre et on fait cristalliser la caféine dans la liqueur. Quant à la caféine restée dans les eaux-mères, Péligot la titre par le tannin.

L'auteur a contrôlé cette méthode et trouvé qu'elle n'est pas praticable parce qu'il faut opérer sur des quantités considérables de matière. Dans le cas contraire on n'obtient naturellement que très-peu de caféine, difficile à rassembler, et lorsqu'on évapore le liquide débarrassé du plomb par l'hydrogène sulfuré, il ne reste plus qu'à titrer toute la caféine, sans faire cristalliser.

Toutefois on ne peut pas se fier absolument aux résultats du titrage, car le tannin précipite avec la caféine d'autres matières restées dans la liqueur filtrée; celle-ci en effet, brune avant l'addition du tannin, est décolorée par ce réactif, et il se forme un précipité brun caillebotté. L'auteur prépara une solution de tannin contenant 10 grammes de ce corps par 200 centimètres cubes d'eau et une solution de caféine de $0^{gr}.4$ par 100 centimètres cubes d'eau. Pour 25 centimètres cubes de la solution de caféine, c'est-à-dire pour $0^{gr}.1$ de caféine, il employa 5 centimètres cubes de dissolution de tannin, jusqu'à précipitation sensiblement complète. Il ne répond pas de différences de $0^{cc}.2$, car il n'obtint jamais une liqueur filtrée complétement claire. Le titrage des extraits paraissait mieux réussir, car le précipité était plus compacte et pouvait être filtré. Sans doute, ce changement tenait à la présence de matières étrangères, mais celles-ci, à leur tour, étaient une cause d'erreur. D'autre part, le sulfure de plomb entraînant avec lui les alcaloïdes, pouvait abaisser le titrage au dessous de sa valeur réelle.

L'auteur, analysant du thé vert, par la méthode de Péligot, obtint 2.236 pour 100 de caféine, tandis que Vürthner, en suivant la méthode de Mülder, obtint avec la même espèce de thé 1.53 pour 100, dans plusieurs essais concordants.

Weyrich est persuadé que Péligot devait trouver des nombres trop élevés et Claus a confirmé cette opinion. L'auteur et Claus, en suivant la méthode de Péligot, ont obtenu près de 68 pour 100 (67.81) de plus que la véritable quantité de caféine. Claus a de plus fait observer que Péligot, employant pour ses expériences des débris de thé formés principalement des parties des feuilles qui sont les plus tendres et riches en alcaloïdes, ne pouvait obtenir de résultats exacts relativement à la quantité de caféine contenue dans les espèces qu'il examinait.

(1) Traduit du *Journal d'analyses* de Fresenius.

(2) *Pharmaceutisches Zeitung für Russland*, t. XI, p. 369.

(3) D'après sa dissertation. Dorpat, 1872.

La méthode de Claus consiste à épuiser les feuilles par l'éther, agiter la solution éthérée avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique, à saturer par la magnésie calcinée la solution acide de caféine, à évaporer à sec, et à reprendre le résidu par l'éther.

Cette méthode a beaucoup d'analogie avec celle de Mulder et donne sensiblement les mêmes résultats; cependant elle paraît renfermer une petite source d'erreur, car on n'obtient pas toujours tout l'alcaloïde, lorsqu'on agite avec de l'eau acidulée la première solution éthérée. De plus la méthode de Mulder a l'avantage d'être plus simple.

L'auteur arrive alors à la méthode de Zœller qu'il a également contrôlée, car elle donne des résultats aussi élevés que ceux de Péligot. Cette méthode consiste à pulvériser les feuilles de thé, les faire bouillir avec de l'acide sulfurique anglais peu étendu, étendre la masse avec de l'eau neutralisée par l'hydrate d'oxyde de plomb, évaporer à sec, et épuiser par l'alcool à 85 pour 100. On filtre ensuite, on évapore à sec la liqueur filtrée, et l'on extrait la caféine par l'éther, on distille l'éther; et l'on obtient pour résidu la caféine.

L'auteur prit 4^{gr}.83 de thé, de la même espèce que le précédent qui contenait 1.53 pour 100 de caféine, le dessécha à 100° centigrades; il pulvérisa finement ce thé et l'arrosa avec 15 centimètres cubes d'acide sulfurique trihydraté. Zœller écrit : « avec de l'acide sulfurique anglais peu étendu »; mais que signifie cette expression *peu étendu* et combien prit-il d'acide sulfurique? L'auteur chauffa au bain-marie pendant une heure, sans observer comme Zœller que la masse cessait d'être liquide; peut-être ne chauffa-t-il pas assez longtemps. On reprit ensuite par l'eau et, pour neutraliser l'acide sulfurique, on ajouta de l'hydrate d'oxyde de plomb, jusqu'à réaction nettement alcaline. Lorque tout le liquide eut été évaporé, le résidu fut épuisé avec de l'alcool chaud à 85 pour 100, filtré, et la liqueur filtrée, évaporée à sec. L'auteur reprit le résidu par le chloroforme, s'écartant sur ce point des indications de Zœller qui se servait d'éther; toutefois, cette modification ne fut introduite que pour gagner du temps, car la caféine est beaucoup plus soluble dans le chloroforme que dans l'éther. Le chloroforme fut alors distillé et laissa 4.554 pour 100 de caféine très-impure, ce qui correspond à peu près au nombre de Zœller.

L'auteur voulut voir si l'on ne pouvait pas extraire la caféine par l'eau, et combien il s'y trouvait de caféine pure. La masse fut à cet effet redissoute dans l'eau chaude, et évaporée a siccité. On obtint ainsi 1.801 pour 100 de caféine, nombre encore trop élevé; cependant la caféine n'était pas encore tout à fait pure; elle était fortement colorée.

Il est évident que cette méthode ne doit pas inspirer une grande confiance, car, lorsqu'il s'agit de déterminations quantitatives, on ne peut pas se contenter d'une masse si impure, et du reste, tout le procédé est assez compliqué. On peut craindre en outre qu'une partie de la caféine ne soit décomposée lorsqu'on chauffe avec les acides. Du reste, les expériences de l'auteur et celle de Würthner ont confirmé une observation antérieure de Claus : lorsque l'on faisait bouillir avec de l'eau acidulée les matières soumises à l'analyse, le rendement en caféine était beaucoup plus faible que dans les essais où l'on n'avait employé que de l'eau pure. Avec 3 grammes de thé contenant 7.60 pour 100 d'humidité et de l'eau pure, Würthner obtint 1.53 pour 100 de caféine; avec de l'eau acidulée par l'acide phosphorique, 1.46 pour 100; avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique 1.26 pour 100; avec du café et de l'eau pure, il trouva 0.91 pour 100 de caféine; avec du café et de l'eau acidulée par l'acide phosphorique 0.47 pour 100.

Lieventhal pulvérise le thé et le fait bouillir pendant quelques minutes avec trois fois son poids de chloroforme. Après le refroidissement, il filtre; il lave jusqu'à ce que le chloroforme soit incolore, et il distille la liqueur filtrée. Il fait bouillir avec de l'eau distillée le résidu de la distillation, et l'évapore à sec. Le résidu qui, du reste, est encore fortement coloré, n'est autre que la caféine.

L'auteur ne croit pas que le chloroforme pénètre assez profondément le thé même finement pulvérisé pour dissoudre toute la caféine, ce qui n'empêche pas un grand nombre de matières étrangères d'entrer en dissolution.

L'auteur arrive enfin à la méthode par laquelle Mülder prépare la caféine; l'auteur dans tout le cours de ces essais a employé cette méthode; elle est de beaucoup supérieure aux autres, car elle est très-simple et elle permet, c'est là son plus grand avantage, d'obtenir la caféine tout a fait pure en cristaux incolores.

On commence par pulvériser les grains de café, après les avoir desséchés à 100 degrés, c'est après cette première opération qu'on les réduit en poudre fine ; quant au thé, on le prend tel qu'il se présente dans le commerce. On fait ensuite bouillir avec de l'eau distillée une quantité de matière exactement pesée. Le café est porté trois fois à l'ébullition, chaque fois pendant une heure. Quant au thé, on le fait bouillir jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne soit plus colorée. Par ce procédé toute la caféine et les matières étrangères entrent en dissolution.

L'infusion du café est alors collée, car si l'on néglige cette précaution, les matières mucilagineuses du café empêchent complétement le filtrage. Quant au thé on peut le filtrer facilement, il ne renferme que peu de matières mucilagineuses, tout au plus le thé vert en contient-il une quantité un peu plus forte.

Les liqueurs filtrées furent ensuite évaporées au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, puis additionnées de magnésie jusqu'à réaction alcaline et évaporées à sec. On pulvérisa finement le résidu et on le laissa macérer plusieurs jours avec de l'éther, on filtra, on reprit le résidu une seconde fois par l'éther et on finit par le laver sur le filtre avec de l'éther jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur filtrée, mise sur un verre de montre, ne laissât plus de résidu de caféine. La liqueur filtrée fut alors distillée de manière à chasser l'éther. Toute la caféine resta sous forme d'aiguilles pures, brillantes, et il était facile d'en obtenir le poids pourvu que l'on eût pesé le matras dans lequel on venait d'opérer la distillation ; il suffisait d'abandonner ce matras pendant vingt-quatre heures dans un bain d'air chauffé à 100 degrés et de faire une seconde pesée.

Ajoutons que pour extraire la caféine, il vaut mieux employer le chloroforme que l'éther. La caféine, comme l'auteur l'a déja remarqué, étant plus soluble dans le premier de ces dissolvants, l'opération est plus vite terminée.

Claus, ayant essayé la méthode de Mulder, a trouvé qu'elle fournissait des résultats trop faibles, et en effet, les analyses de Claus aussi bien que celles de Mulder indiquaient une quantité de caféine beaucoup inférieure à celle que l'auteur a trouvée. Ce dernier pense que les deux autres chimistes n'ont pas suffisamment lavé le résidu, et que c'est là la cause de ces différences. L'auteur a pris généralement pour 5 grammes de café ou de thé 250 à 300 centimètres cubes d'éther, et s'est assuré à plusieurs reprises, en reprenant par le chloroforme le résidu magnésien désséché, que ce résidu était complétement épuisé.

Si Péligot pense que la caféine est décomposée par addition de magnésie calcinée, Würthner conteste cette assertion et attribue à des matières étrangères les vapeurs ammoniacales que dégagent les extraits de thé et de café. Il y a du reste décomposition produite par addition de potasse et de baryte, mais cette décomposition est bien plus énergique que celle qui est produite par la magnésie. Il y a aussi des expériences de Würthner qui sont très-concluantes. Dans trois essais différents, Würthner prit $0^{gr}.2$ de magnésie avec de l'eau de cristallisation, et il obtint : *a* $0^{gr}.180$, *b* $0^{gr}.180$, et *c* $0^{gr}.181$, au lieu de 0^{gr} 183 qu'il aurait dû trouver.

La méthode de Mulder se recommande enfin par sa grande simplicité. Tous les avantages s'y trouvent donc réunis.

Würthner insiste sur les observations suivantes, relatives à l'exécution de la méthode de Mulder Il faut, avant d'ajouter la magnésie, commencer par évaporer à part et jusqu'à consistance sirupeuse la liqueur filtrée de l'extrait aqueux, et avoir soin de n'ajouter la magnésie qu'à ce moment. Le résidu magnésien doit être pulvérisé très-finement, car sans cela l'extraction par l'éther est incomplète; ce dissolvant ne pénètre pas dans les petits grains et y laisse par conséquent la caféine. Le résidu de dessiccation étant très hydroscopique, il faut le broyer dans la capsule encore chaude après avoir chauffé le pilon pour éviter que la masse ne s'y attache et qu'il ne produise ainsi des pertes. Pour recouvrer les dernières parties du résidu restées adhérentes à la capsule, on y verse une petite quantité d'eau, on chauffe de telle sorte que le résidu se détache des parois, et l'on évapore l'eau en ajoutant une petite quantité de magnésie. Il faut observer que l'extraction de la caféine par l'éther est très-lente, il faut faire macérer la poudre à plusieurs reprises et pendant longtemps. C'est pour avoir négligé cette observation que l'on n'a pas, jusqu'à ce jour, accordé à la méthode de Mulder toute la confiance qu'elle méritait et que l'on a obtenu, dans les analyses effectuées par ce procédé, un rendement de caféine beaucoup plus faible que par les autres méthodes.

Voici la meilleure manière d'opérer l'extraction par l'éther. On arrose le résidu magnésien avec environ 150 centimètres cubes d'éther, on fait macérer pendant trois jours en agitant fréquemment, et l'on renouvelle la macération pendant douze à vingt-quatre heures; on rassemble la poudre sur le filtre, et on la lave à l'éther jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur filtrée, évaporée sur un verre de montre, ne laisse plus de résidu. Pour dissoudre complétement la caféine provenant de 5 grammes de feuilles de thé, et engagée dans la poudre de magnésie, on employa en général 300 centimètres cubes d'éther. On voit par là qu'il ne faut pas s'en rapporter au coefficient ordinaire de solubilité de la caféine dans l'éther ($^1/_{194}$) et qu'il ne faut employer qu'une quantité d'éther proportionnelle. On fera bien de rassembler la liqueur filtrée dans un matras qui a été chauffé à 100 degrés, désséché sur l'acide sulfurique, puis taré. On opère la distillation de l'éther dans le même matras, on le dessèche à 100 degrés pendant vingt-quatre heures et on le laisse refroidir sur l'acide sulfurique; on recommence, puis on le pèse. Des expériences entreprises pour décider si l'eau aiguisée d'acide sulfurique ou d'acide phosphorique était avantageuse pour extraire la caféine des feuilles de thé ont confirmé les recherches de Claus et prouvé que cette addition n'était pas nécessaire et qu'elle avait même pour effet de diminuer le rendement. C'est ce que prouvent les nombres suivants :

3 grammes de feuilles de thé traitées par l'eau aiguisée d'acide sulfurique donnèrent 0gr.038, = 1.27 pour 100 de caféine.

3 grammes de feuilles de thé traitées par l'eau aiguisée d'acide phosphorique donnèrent 0gr.044 = 1.48 pour 100 de caféine.

3 grammes de feuilles de thé traitées par l'eau pure donnèrent 0gr.046, = 1.53 pour 100 de caféine.

Le thé employé à ces essais était du thé vert ordinaire en boule. Si l'on fait agir à 100 degrés pendant quelque temps sur la caféine pure les acides très-étendus (environ 5 à 10 gouttes d'acide pour 150 centimètres cubes d'eau), ils n'exercent pas d'influence fâcheuse. C'est ce que prouve le résultat de l'expérience suivante :

On fit une dissolution contenant 0gr.2 de caféine avec eau de cristallisation (ce qui correspondait à 0gr.183 de caféine sans eau de cristallisation). La dissolution fut additionnée de mélange magnésien et le résidu traité par l'éther. On obtint :

a. Avec l'eau aiguisée d'acide sulfurique,..... 0gr.180 de caféine.
b. — — phosphorique..... 0gr.181 —
c. — pure..... 0gr.181 —

On opérera exactement de la même manière pour doser la caféine dans le thé du Paraguay et du Cap, et dans les graines de café. Pour prouver que l'extraction de la caféine de la poudre magnésienne par le procédé susdit est complète, l'auteur ajoute encore que cette poudre, traitée par le chloroforme, ne lui céda plus de caféine. Il va de soi que si l'on veut opérer plus rapidement, il faut, au lieu d'éther, employer du chloroforme.

MÉMOIRE SUR LES EXPÉRIENCES DE LA BOUSSOLE CIRCULAIRE

FAITES

A BORD DE L'AVISO-ÉCOLE **Le Faon** ET DE LA FRÉGATE CUIRASSÉE **La Savoie.**

Un des illustres membres de l'Académie des sciences, dont les travaux poursuivis depuis plus de cinquante ans continuent à faire notre gloire et l'admiration du monde scientifique, aimé de ses nombreux élèves comme de ses collègues de l'Institut, qui ne reçoit jamais ses visiteurs sans leur donner quelques bonnes paroles ou de bons conseils, et souvent *le moyen de vaincre*, me disait un jour de cette année : « L'idée de la boussole circulaire est une inspi-« ration heureuse, mais dans cette question ne vous contentez pas de la théorie, et si vous « voulez réussir abordez les expériences pratiques qui ont fait mon succès. »

J'ai observé respectueusement ce conseil donné par le sympathique et savant M. Becquerel,

et j'ai l'honneur de venir présenter aujourd'hui à l'Académie le résultat des « essais pratiques » qu'a bien voulu ordonner, à ma demande, Son Excellence M. le ministre de la marine, tout en me permettant de suivre personnellement partie des études habilement dirigées par des officiers distingués de la marine française.

J'ai assisté aux expériences qui ont été faites à bord du *Faon*. J'ai lu le rapport adressé ensuite au ministre. Il est des plus concluants. Ces expériences ont été divisées en deux séries :

1° Série d'expériences sur la boussole simple, c'est-à-dire celle qui est destinée à donner la valeur de la boussole circulaire mise en parallèle avec la boussole à aiguille;

2° Série d'expériences sur la boussole au point de vue de la correction à apporter aux influences locales par l'addition d'un cercle aimanté concentrique et mobile (1).

1° Boussole simple.

Afin d'être fixé à bord du *Faon* sur le degré auquel la boussole circulaire possédait les qualités suivantes : sensibilité, stabilité mécanique, stabilité magnétique, coïncidence des axes de symétrie et de magnétisme, on a dû comparer une boussole ordinaire de la marine préalablement aimantée à saturation, ayant 0.20 de longueur, à un cercle aimanté de même diamètre extérieur.

Les deux boussoles furent expérimentées avec les mêmes conditions de pivot et d'agate.

SENSIBILITÉ.

« La sensibilité de la boussole circulaire ne laisse rien à désirer, » dit le rapport. « Elle « est supérieure à celle de l'aiguille précitée. Écarté du méridien magnetique, le cercle y « revient plus vite que l'aiguille, quoique le frottement soit plus grand pour le premier, « puisque tout le système pesait 141 grammes alors que la rose ordinaire n'en pèse que 62. »

Il est à remarquer que les deux instruments n'étaient pas de même poids. Mais, ainsi que le fait observer le rapport : « On conçoit facilement qu'il soit possible d'emmagasiner dans « un cercle plus de magnétisme que dans un barreau et cela à égalité de poids. La simple « inspection d'un cercle aimanté le fait concevoir. En outre une aiguille aimantée à saturation « laisse échapper le fluide par ses bouts si l'on veut la charger davantage. Il n'en est pas de « même d'un cercle. »

Le rapport constate ensuite que le cercle concentrique augmente encore la sensibilité de la boussole circulaire en donnant une puissance nouvelle à sa force directrice. Selon moi, ce cercle a un autre avantage, il sert à corriger le temps ou la longueur des oscillations, c'est-à-dire que, si une rose à un cercle donne quatre minutes d'oscillations, le *second cercle viendra par sa présence diminuer environ de moitié cette durée de l'oscillation*. Je puis dire avec le rapport que pendant toutes nos traversées en eau calme, aussi bien qu'en mer agitée, nous n'avons jamais trouvé la boussole circulaire endormie et que le timonier accusait les plus petites variations de route à haute voix et à la simple inspection de la rose.

STABILITÉ MÉCANIQUE.

L'avis émis dans le rapport est que, « les oscillations que la boussole circulaire exécute « autour de sa position d'équilibre sont moins grandes que celles de la rose ordinaire. Cela « se conçoit *a priori* à cause de l'égalité du moment d'inertie dans tous les sens. »

Dans les compas ordinaires on obtient cette égalité en utilisant des poids additionnels, ou au moyen d'une complication de barreaux qui augmentent le poids de l'instrument; mais n'est-ce pas au détriment de la force directrice?

Dans la boussole circulaire, cette égalité d'inertie existe de fait et les parties du cercle qui concourent à sa stabilité mécanique, *concourent encore à sa force de direction*. Ce fait est incontestable. J'en trouve la preuve dans l'emploi du cercle de laiton étamé que font certains constructeurs : ce cercle n'est appliqué, de l'aveu des marins, sur l'aiguille des compas, qu'au grand détriment de la force de direction de la rose.

(1) L'Académie se souvient que la mobilité de ce cercle m'avait été conseillée par M. le commandant Dumas-Vence, membre de la commission des travaux de la marine. (Voir la séance de l'Académie du 20 octobre 1873.)

« Évidemment, » dit le rapport « ainsi que la boussole à aiguille, la boussole circulaire « oscille au roulis, mais ses oscillations sont lentes et ne sauraient se comparer à celles « d'une rose ordinaire. Le bâtiment ayant des roulis excessifs, *par une grosse mer*, les « timoniers prennent leur relèvement sans que la rose ait aucun mouvement gênant de « lancé. »

On peut objecter que le compas liquide jouit de cet avantage, mais je trouve l'aveu dans le rapport : « qu'en eau calme cet instrument dort d'une façon *ennuyeuse*, tandis que la rose circulaire a une stabilité mécanique à peu près égale à celle du compas liquide et une sensibilité très-supérieure. »

STABILITÉ MAGNÉTIQUE.

« La stabilité de la boussole circulaire est très-satisfaisante. Écartée du méridien magné- « tique par suite des oscillations du bâtiment, alors que les masses de fer du bord acquièrent « une polarité qui change sans cesse avec le roulis, le nombre des oscillations qu'elle effectue « est bien moindre que pour l'aiguille : comme rose de beau temps elle est excellente, car « elle ne dort pas; comme rose de gros temps, elle offre une stabilité mécanique qui doit la « faire préférer à la boussole ordinaire. »

COÏNCIDENCE DES AXES.

Dans son exposé, le rapporteur se demande si l'inventeur n'éprouve pas de sérieuses difficultés pour localiser le maximum du magnétisme aux endroits voulus, en un mot là où le constructeur indique par des crans les points Nord et Sud du cercle. L'aimantation du cercle est des plus simples. Elle se fait instantanément au moyen d'une règle de fer doux imaginée par moi et construite par M. Ruhmkorff qui, jusqu'ici m'a prêté le concours le plus assidu, et sans le savoir duquel il m'eût été bien difficile de faire établir mes roses circulaires. Donc, je l'affirme, aucune difficulté sur ce point.

Les pôles peuvent-ils se déplacer? « On conçoit qu'il n'y a pas de raison déterminante « pour le craindre, » dit le rapport, « si l'on songe qu'il existe deux points neutres d'où le « magnétisme part de zéro pour se concentrer aux pôles maximum. Il n'existe aucune raison « pour que ces points neutres s'aimantent, d'où la stabilité des maximum. »

Le rapporteur fait observer que j'ai présenté deux sortes de boussole circulaire, l'une dont l'anneau d'acier est supporté par une traverse d'aluminium, l'autre qui l'est par une traverse d'acier aimanté. Le rapport reconnaît que ces deux roses fonctionnent parfaitement; mais il exprime cette pensée qu'il y a lieu d'adopter la traverse d'acier dont les pôles coïncident avec ceux de même nom du cercle, car il est naturel de croire que la polarisation sur le cercle se maintiendra de préférence aux points où la trace de l'axe magnétique de l'aiguille coupe l'anneau. Ainsi le système d'une armature domine l'esprit du rédacteur du rapport.

Mais pour aller au devant de l'objection qui m'est faite, j'ai établi au-dessus de la chape de suspension une petite aiguille aimantée à pôles renversés L'axe de suspension de cette petite aiguille coïncide avec celui du cercle, son axe magnétique se place naturellement dans la direction du diamètre des pôles et le suit invariablement avec une fidélité et une énergie remarquables.

Si l'axe magnétique, ou mieux le diamètre magnétique du cercle, venait à ne plus coïncider avec l'axe de figure qui doit passer sur les points Nord et Sud marqués sur la rose, la petite aiguille l'indiquerait. On serait alors prévenu contre un accident qui est bien moins à craindre pour le cercle que pour l'aiguille.

« En résumé, » dit le rapport « la boussole circulaire est un instrument digne de toute « l'attention des marins. En perfectionnant la construction pratique et en plaçant les cercles « sous la rose de talc, on aura un instrument sensible, stable, et constituant un véritable « progrès. On a la faculté précieuse d'augmenter sa stabilité magnétique et sa sensibilité par « l'addition de cercles concentriques sans changer l'égalité du moment d'inertie dans tous les « sens, et sans craindre, comme dans les roses à plusieurs aiguilles, l'influence des pôles « voisins qui tendent à détruire le magnétisme. »

2° Expériences sur la correction des influences locales.

L'idée de corriger les déviations par le déplacement d'un cercle concentrique de la boussole circulaire me paraît ne pas devoir être maintenue; car des observations faites sur mer, il résulte, pour moi, que la cause des phénomènes qu'il faut combattre étant due à des actions extérieures diverses, une disposition intérieure de l'instrument, quelque ingénieuse qu'elle soit, serait insuffisante.

L'expérience a confirmé que le cercle se comporte comme l'aiguille.

Toutefois la boussole circulaire peut présenter sur la boussole à aiguille des avantages, ainsi que le reconnaît le rapport, au point de vue des déviations, et en raison d'une régularité plus grande, son énergie magnétique lui assurant des indications moins sujettes à des erreurs accidentelles.

En déplaçant le cercle mobile intérieur autour de son axe, *on obtient il est vrai une action qui corrige pour un cap*, mais en même temps on crée pour ainsi dire un nouvel intrument, une nouvelle boussole virtuelle, si l'on peut s'exprimer ainsi, dont la direction magnétique est la résultante de l'action des deux pôles contrariés. Ce nouvel instrument est soumis aux déviations locales sans atténuation sensible, même en faisant usage de la plaque de Barlow convenablement placée.

En amarrant le navire dans la rade de Cherbourg, sur les bouées de régularisation, la boussole circulaire a permis de relever des erreurs dans la construction des tables de déviations, erreurs dues au « manque d'énergie et de précision du compas à liquide. »

« Sous ce dernier point la boussole circulaire ne laisse rien à désirer, » dit le rapport adressé au ministre.

Expériences faites à bord de la frégate cuirassée *la Savoie*.

A la date du 30 janvier 1874, Son Excellence le ministre de la marine m'écrivait : « J'ai « l'honneur de vous informer qu'en présence des résultats *satisfaisants* qui ressortent du rap- « port du capitaine de l'aviso-école *le Faon*, chargé d'expérimenter votre boussole circulaire, « le ministre pense qu'il y aurait lieu de poursuivre les expériences sur un de nos grands « bâtiments cuirassés..... »

La frégate cuirassée *la Savoie* fut en conséquence choisie pour les expériences nouvelles qui viennent de s'accomplir sur les côtes d'Afrique, en dehors de l'inventeur; j'ai sous les yeux une lettre émanant d'un des membres de la Commission, datée de Mers-el-Kebir, dans laquelle il est dit : « Le compas Duchemin a une puissance magnétique beaucoup plus con- « sidérable pour la même masse qu'un de nos compas ordinaires. Cette puissance est de deux « à quatre fois celle des roses qu'on a expérimentées comparativement avec lui. Il a donc sur « nos compas l'avantage d'une sensibilité plus grande. » Maintenant si je me reporte au rapport qui vient d'arriver dans les mains du ministre, je vois que la Commission demande, en résumé, l'application de la boussole circulaire dans le compas à liquide. « Ce dernier, » dit le rapport « à qui son manque de sensibilité enlève toute précision, sans perdre aucune de « ses qualités à la mer, acquerrait ainsi l'exactitude qui lui fait défaut. »

Tels sont aussi succinctement que possible les « résultats pratiques » qu'a donnés sur mer la nouvelle boussole. Qu'il me soit permis d'ajouter que l'étude personnelle que j'ai faite de la boussole à aimants circulaires m'autorise à penser que la sensibilité extrême qu'on peut donner à cet instrument pourrait être avantageusement utilisée dans nos observatoires météorologiques.

Émile Duchemin.
11, rue de la Bienfaisance.

REVUE DE QUELQUES APPAREILS A L'USAGE DES LABORATOIRES.

Par M. Aug. Guerout.

Flacon à densité pour les liquides volatils ou inflammables spontanément à l'air.

Par M. Alfred Tribe.

Dans le cas des liquides volatils, on fait ordinairement usage du flacon de Regnault, à col long et effilé, sur lequel est marqué un trait où l'on amène le niveau du liquide. Le flacon étant ensuite fermé au moyen d'un bouchon à émeri, on évite ainsi toute perte par dilatation ou par évaporation. Lorsqu'on a affaire cependant à des liquides tels que les composés du zinc avec certains radicaux alcooliques, qui donnent à l'air d'épaisses fumées, il est fort difficile de régler le niveau du liquide. Dans ce cas, M. Tribe se sert d'un flacon dont le col, aussi bien calibré que possible, porte une graduation sur toute sa longueur. Le flacon qu'il emploie (Fig. 1) a une capacité de $2^{cc}.6$; son col a 3 millimètres de diamètre intérieur et 13 millimètres de long; il est divisé en demi-millimètres; ce col est élargi à sa partie supérieure pour pouvoir recevoir un bouchon.

Lorsqu'on a une fois pour toutes déterminé à quel volume d'eau correspond chaque division du col, il suffit d'introduire dans le flacon assez de liquide pour que son niveau soit compris dans la partie graduée et de noter la place qu'il occupe. On peut, en outre, amener ce liquide à la température normale sans avoir à en enlever ou à en ajouter. Les demi-millimètres d'eau pèsent 5 milligrammes. Comme il est facile d'apprécier la moitié et même le quart de ces divisions, l'erreur dans le poids du liquide ne peut pas dépasser 1 ou 2 milligrammes d'eau. Une pipette à tube capillaire est très-convenable pour introduire le liquide dans le flacon. Lorsqu'on opère avec des liquides inflammables tels que le zinc-éthyle, il faut avoir soin de remplacer l'air du flacon par un gaz inerte.

Appareil pour prendre les densités des liquides à des températures supérieures ou inférieures à celle de l'atmosphère.

Par M. J.-B. Hannay.

L'appareil que nous venons de décrire n'a guère d'autre avantage que de pouvoir être rempli très-rapidement; dans le but d'opérer à diverses températures, M. Hannay en a construit un qui peut s'appliquer également aux liquides très-volatils ou inflammables à l'air, et qui nous paraît, dans ce cas, préférable à celui de M. Tribe. Cet appareil est représenté par la figure 2; il se compose de deux ampoules réunies par un tube C, à parois très-épaisses, mais dont le diamètre intérieur est très-petit. Sur la partie la plus étroite de ce tube est tracé un trait. De l'ampoule inférieure part un tube B très-fin de la forme représentée par la figure. L'ampoule supérieure se continue également par un tube semblable E F, faisant en E une sorte de crochet. Pour remplir cet appareil, l'extrémité A du tube A B est plongée dans le liquide sur lequel on veut opérer, et l'on aspire par l'extrémité F jusqu'à ce que le niveau du liquide soit arrivé en C. Il est à remarquer qu'il suffit pour cela d'une très faible aspiration, puisque l'extrémité A est au même niveau que la partie supérieure de la grosse ampoule, et qu'une fois rempli, le tube B joue le rôle de siphon et amène le liquide à peu de distance du trait C. Une fois le niveau arrivé en C, on enlève le tube A B du liquide où plonge son extrémité, et on produit de nouveau une légère aspiration pour amener le liquide au-dessus de la courbure du tube A B et laisser ainsi remplie d'air la partie A B. Le niveau s'élève alors jusqu'en D dans la petite ampoule et en B dans le tube étroit, mais le volume du liquide est exactement ce qui est contenu entre A et C. Si l'on a préalablement déterminé le poids de l'eau renfermée dans cet espace à une température donnée, on n'a plus qu'à suspendre l'appareil au crochet de la balance par la courbure E, et à effectuer les pesées et le calcul de la

densité de la manière ordinaire. Il est évident que cet appareil permet d'opérer avec une grande précision, et remplit toutes les conditions voulues pour déterminer la densité d'un liquide à une température un peu élevée. Pour cela, on place la partie B, C, D de l'appareil dans un bain d'eau maintenu à une température constante au moyen d'un régulateur; on tient son extrémité plongée dans un flacon rempli du liquide sur lequel on veut opérer; on remplit les ampoules, et, lorsque le liquide qu'elles contiennent a pris la température du bain, on règle le niveau au moyen d'une sorte de pompe à mercure reliée au tube F, et qui permet de produire à volonté soit une pression, soit une aspiration. On enlève alors l'appareil du bain, on le laisse refroidir et l'on pèse.

Cet appareil est, en outre, très-convenable pour prendre la densité des liquides spontanément inflammables à l'air. Dans ce but, on fait passer un courant d'hydrogène à travers l'appareil de F en A jusqu'à ce que tout l'air qu'il contient en soit chassé. On fait alors passer le tube A, par une fente du bouchon, dans le flacon qui contient le liquide en expérience (il doit être aussi dans une atmosphère non oxydante, et l'on opère comme nous l'avons indiqué plus haut).

Sur un régulateur de température.

Pour maintenir constante la température du bain-marie dans lequel il place son appareil, M. Hannay se sert du régulateur du docteur Carmichael, auquel il a apporté une légère modification. Quoique cet appareil soit déjà connu depuis quelques années, comme il n'a pas encore été mentionné dans le *Moniteur scientifique*, nous le décrirons ici brièvement en faisant connaître en même temps la modification apportée par M. Hannay. Le régulateur du docteur Carmichael (Fig. 3) consiste en un tube D, E, F, roulé en serpentin à sa partie inférieure EF, fermé à son extrémité F, et se bifurquant à sa partie supérieure en deux branches DA et DB; à ce tube est soudé latéralement un autre tube vertical C. On remplit l'appareil de mercure et on le dispose de manière que son serpentin EF soit placé dans le milieu (bain-marie, étuve à air, etc.) que l'on veut maintenir à une température constante. Le gaz qui sert à chauffer l'étuve ou le bain liquide arrive, par exemple, en B et sort par le tube A qu'un tuyau de caoutchouc met en communication avec le bec de gaz. Une fois le bain amené à la température voulue, au moyen du piston CH placé dans la branche C, on amène le niveau du mercure très-près de la courbure D, de manière à ne laisser au gaz qu'un étroit passage; si alors la température s'élève trop dans le bain, le mercure, en se dilatant, ralentit l'arrivée du gaz; si le cas contraire se produit, le métal, en se contractant, détermine l'arrivée d'une plus grande quantité de gaz, et la température remonte. Après quelques tâtonnements, on arrive aisément à amener le niveau D à une position telle que la température se maintient parfaitement constante. Tel est l'appareil du docteur Carmichael; M. Hannay y a apporté une modification importante. Au moyen d'une série d'essais préliminaires, il a gradué le tube CH de telle sorte que, pour une température donnée, la position que doit occuper le piston C se trouve indiquée sur le tube; en outre, la tige du piston est vissée dans une garniture métallique. On peut ainsi régler l'appareil immédiatement et sans aucun tâtonnement. Au bout d'un certain temps, il peut se faire qu'une petite quantité de mercure se soit évaporée; pour s'en assurer, on n'a qu'à amener le piston au 0 de l'échelle, et si le mercure n'arrive plus jusqu'à un trait D, tracé comme repère au-dessous de la bifurcation, on rétablit le niveau en ajoutant quelques gouttes de mercure. Avec cette précaution, l'appareil donne des résultats d'une constance remarquable.

Disposition simple pour filtrer à chaud.

Par M. A. Horvath.

La disposition généralement employée pour filtrer à chaud consiste en un double entonnoir en fer-blanc, entourant l'entonnoir de verre, et dans lequel on fait chauffer de l'eau ou un autre liquide, suivant la température que l'on veut obtenir. Cet appareil présente le désavantage qu'il est difficile de trouver des entonnoirs en verre s'adaptant bien à l'enveloppe métallique. En outre, lorsqu'on filtre des liqueurs alcooliques, elles courent risque de s'en-

flammer au contact de la lampe qui sert à chauffer le liquide de l'entonnoir de fer-blanc. Pour éviter ces inconvénients, M. Horvath a recours à la disposition représentée par la figure 4. Elle consiste essentiellement en un tube de plomb d'environ 1 centimètre de diamètre, assez flexible pour pouvoir être facilement enroulé autour d'un entonnoir quelconque. Les spires de ce tuyau de plomb sont appliquées exactement contre l'entonnoir A et sont maintenues les unes contre les autres par un fil double *b*. Ce tuyau de plomb est en relation, d'un côté, avec un ballon B producteur de vapeur; de l'autre, avec un récipient C destiné à recevoir le liquide produit par la condensation de la vapeur dans le serpentin. Suivant la température à laquelle on veut porter l'entonnoir, on remplace la vapeur d'eau par de la vapeur d'éther, de sulfure de carbone, d'alcool, de benzine, d'aniline, etc., etc.

Nouveau robinet pour les burettes de Mohr.

Par M. E. Mylius.

Ce robinet est formé tout simplement d'un morceau d'agitateur, d'environ 1 centimètre de long, placé dans l'intérieur du petit tube de caoutchouc qui, d'ordinaire, porte la pince de Mohr, entre l'extrémité effilée de la burette et le petit tube de verre par lequel s'écoule le liquide. Ce morceau d'agitateur doit avoir le même diamètre que ce dernier tube. Pour faire écouler le liquide, il suffit de pincer le caoutchouc entre le pouce et l'index. On le fait ainsi glisser le long du verre et on forme un petit conduit qui livre passage à la solution. Avec cette disposition, on évite, paraît-il, les inconvénients de l'appareil ordinaire, résultant de la perte d'électricité du caoutchouc.

Nouvelle forme d'appareil pour le dégagement des gaz.

Par M. Woodward.

L'auteur indique deux formes d'appareils propres au dégagement des gaz, tels que $H H^2S$, CO^2. Un seul de ces appareils nous paraît susceptible d'être employé avec avantage. Il est destiné aux cas où l'on n'a besoin que d'une petite quantité de gaz. Il consiste en un flacon à deux tubulures A (Fig. 5). A l'une de ces tubulures est adapté, au moyen d'un bouchon, le tube de verre B, muni d'un caoutchouc et d'une pince de Mohr. L'autre tubulure porte un récipient D, dans lequel on place des fragments de la substance destinée à produire le gaz. L'extrémité supérieure de ce récipient porte un bouchon muni d'un tube de sûreté C et d'un tube à dégagement E, communiquant avec le flacon-laveur F. A l'état de repos, le flacon A contient l'acide qui doit réagir sur le corps solide placé en D, et il n'y a dans l'appareil aucun excès de pression susceptible d'occasionner des fuites. Quand on veut produire le dégagement du gaz, on souffle par le tube B, ce qui fait monter en D une certaine quantité d'acide que l'on maintient dans le récipient en laissant fermée la pince de Mohr jusqu'à ce que l'opération soit terminée. A mesure que le liquide de D devient plus dense, il tombe au fond du flacon A, de sorte que l'acide qui produit la réaction se trouve sans cesse renouvelé.

Appareil pour empêcher les pertes par projection pendant la concentration des liquides.

Par M. A. Gawalovski.

Cet appareil consiste tout simplement en un tube en forme d'entonnoir que l'on fixe au moyen d'un bouchon, l'ouverture en bas, dans le col du matras où a lieu l'ébullition. Cet entonnoir laisse passer l'air et les vapeurs, mais il condense le liquide projeté qui retombe dans le flacon. Il est bon de souffler une boule au-dessus du petit entonnoir pour faciliter la condensation.

Siphon s'amorçant sans aspiration.

Par M. Gawalowski.

L'appareil, décrit par l'auteur, consiste en un verre en forme de lis, dont le pied livre

passage à un siphon ordinaire et à un autre petit tube. La courte branche du siphon atteint jusqu'au niveau des bords du verre; vient-on à plonger l'appareil dans un liquide de manière que l'ouverture du verre se trouve en bas, en ayant soin de boucher l'extrémité du petit tube, la pression exercée sur le liquide par l'air contenu dans le verre amorce le siphon. Si cette pression n'était pas suffisante, il n'y aurait qu'à souffler légèrement par le petit tube.

Appareil pour les évaporations à siccité.

Par M. Wolcott Gibbs.

On sait combien il est difficile, dans les analyses quantitatives, d'évaporer une solution à siccité dans un creuset de platine ou de porcelaine chauffé par dessous. M. Wolcott Gibbs a imaginé pour ces sortes d'évaporations un appareil très-simple qui, depuis quelques années, est employé avec succès en Angleterre dans un certain nombre de laboratoires. Cet appareil (Fig. 6) consiste en un anneau métallique creux, pouvant être élevé ou abaissé le long d'une tige verticale; deux robinets permettent d'introduire dans cet anneau de l'air et du gaz d'éclairage en proportion convenable. L'anneau est d'ailleurs percé d'une série de trous disposés de façon que les jets de gaz enflammé rayonnent vers son centre. Pour se servir de cet appareil, on place sur la planchette qui lui sert de base un creuset de terre renversé, et sur le bord de ce creuset celui dans lequel doit se faire l'évaporation. Après avoir réglé le gaz, on place l'anneau de façon à chauffer le bord supérieur du creuset; puis, à mesure que l'opération avance, on le baisse peu à peu jusqu'à ce que l'opération soit terminée. Il va sans dire que cette sorte de brûleur peut être employée, non-seulement pour des évaporations, mais aussi pour d'autres opérations, telles que calcination de substances susceptibles de décrépiter, etc. Suivant la température que l'on veut obtenir, on se sert de l'appareil comme d'un bec de Bunsen ordinaire, ou bien on y injecte l'air au moyen d'un soufflet à jet continu.

Disposition pour opérer les réductions d'oxydes.

Par M. Wolcott Gibbs.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz dans un creuset contenant une substance soumise à la ca cination, il faut prendre beaucoup de précautions pour éviter les pertes. Dans ce cas, M. Wolcott Gibbs place dans le creuset, au-dessus de la substance, une plaque de porcelaine poreuse, soit plane, soit convexe (Fig. 7); on fait arriver le gaz, comme d'ordinaire, au travers du couvercle, et la plaque de porcelaine poreuse ne l'empêche pas de pénétrer jusqu'à la matière sur laquelle il doit agir.

Manière d'éviter les explosions lorsqu'on fait usage des appareils à dégagement d'hydrogène.

Par M. Frésénius.

On sait que ces explosions se produisent assez fréquemment, bien qu'il soit facile de les éviter. On s'en garantira complétement en disposant à l'issue de l'appareil, c'est-à-dire après le flacon-laveur, un petit tube contenant de petits disques de fil de fer pressés entre des tampons d'ouate. La figure 8 représente la disposition très simple qui sert depuis longtemps avec succès dans mon laboratoire.

Procédé nouveau pour recourber les tubes de verre.

En remplissant le tube de verre que l'on veut recourber avec du sable fin, et en ayant soin de le boucher aux deux bouts, il suffit de le chauffer sur un bec Bunsen pour pouvoir le doubler, si l'on veut, tout en conservant une courbe parfaite. On peut obtenir de cette manière des courbures quelconques avec la plus grande facilité, sans avoir la moindre habitude de travailler le verre. Le rôle du sable, dans cette circonstance est de répartir également la pression sur toute la surface intérieure du verre. On emploie du reste un procédé analogue pour recourber les tubes de plomb, de cuivre etc.

POUR SERVIR A LA CONNAISSANCE DU CHLORAL.

Par M. O. WALLACH.

I. — Action des amides aromatiques sur le chloral.

Plus la nature aldéhydale du chloral était devenue incontestable par toutes les expériences connues jusqu'à ce jour, plus il était important de démontrer que, comme aldéhyde trichlorée, le chloral est, dans ses réactions principales, analogue à l'aldéhyde acétique ordinaire. Or, M. Schiff a montré, il y a déjà longtemps, que l'aldéhyde peut se combiner aux amides, avec élimination d'eau, et former des corps que l'on peut considérer comme de véritables bases éthyliques.

D'après Schiff, par exemple :

$$CH^3COH + 2C^6H^5.AzH^2 = H^2O + CH^3CH\begin{cases} AzH.C^6H^5 \\ AzH.C^6H^5 \end{cases}$$

et le corps formé s'appelle *éthylure de diphénamine*.

Il m'a donc semblé rationnel d'essayer d'abord cette réaction avec le chloral. Si le chloral est analogue à l'aldéhyde, on devait obtenir des corps comparables aux composés décrits par Schiff et pouvant être considérés comme des bases éthyliques trichlorées.

Chloral et aniline.

D'après les données fournies par quelques autres chimistes, mon expérience promettait peu de succès. Maumené avait, dans la séance du 4 mars 1870 de la Société chimique de Paris, présenté un mémoire dont le compte-rendu à la Société chimique allemande dit ceci (1) :

« Maumené a fait réagir le chloral sur l'aniline dans l'espoir d'obtenir de l'indigotine. Mais la réaction n'a pas lieu dans ce sens : 3 molécules d'aniline réagissent sur 2 molécules de chloral et donnent un corps incristallisable d'un brun noir, qui se comporte comme une base forte, mais qui, pour le reste, ressemble, dans ses réactions, à l'acide ulmique. L'auteur lui donne pour formule : $C^{10}H^5AzO^2$. »

Malgré ces assertions positives et contraires à mes hypothèses, j'étais tellement convaincu que le chloral doit nécessairement, dans ce cas, se comporter comme l'aldéhyde, que je n'en ai pas moins exécuté mes expériences, dont le résultat a complétement répondu à mon attente.

Lorsqu'on fait réagir de l'aniline sur du chloral anhydre, il se produit une effervescence si violente qu'on est forcé de refroidir l'appareil si l'on veut éviter qu'une grande partie du chloral ne s'évapore avant d'entrer en réaction. La masse visqueuse qui s'est formée, abandonnée à elle-même, se prend le plus souvent, au bout de quelque temps, en une bouillie solide cristalline que l'on exprime entre des feuilles de papier pour enlever un excès d'aniline ou de chloral, et que l'on fait recristalliser dans un mélange d'alcool et d'éther. Mais si les proportions du mélange n'ont pas été bien choisies ou que la masse se soit trop échauffée pendant la réaction, la solidification n'a lieu qu'au bout de plusieurs jours et la purification des cristaux devient très-difficile, par suite d'une matière visqueuse qui adhère opiniâtrement à la substance. Dans ce cas, il est plus avantageux de broyer finement les cristaux, de les porter dans un entonnoir, dont l'ouverture est fermée par un petit filtre, et d'y faire arriver de l'alcool au moyen d'une pompe aspirante et aussi rapidement que possible, jusqu'à ce que la matière apparaisse complétement incolore ; les lessives sont ensuite évaporées et traitées de nouveau de la même manière. Cependant, pour éviter autant que possible cet inconvénient, on peut ajouter un peu d'alcool et d'éther au produit de la réaction primitive pendant qu'il est encore chaud. On obtient alors immédiatement, dans la solution des cristaux de 1 à 1.5 centimètres. Ce sont de très-belles tables plates, brillantes et bien formées, mais présentant peu de surface. La cristallisation dans le mélange d'alcool et d'éther donne les cristaux les mieux conformés. Dans l'alcool seul, on obtient des cristaux fusiformes

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. III, p. 246.

agglomérés et à surfaces courbes. Une légère teinte jaune leur reste malheureusement, même après plusieurs recristallisations.

L'analyse de la substance purifiée et sèche a fourni :

I.	0gr.2380 de substance ont donné	0.1036 H^2O	=	0.0115 H	=	4.82 pour 100 H
		0.4615 CO^2	=	0.1259 C	=	52.9 — C
II.	0gr.2792 — —	0.1182 H^2O	=	0.0131 H	=	4.69 — H
		0.5510 CO^2	=	0.1504 C	=	53.87 — C
III.	0gr.2655 — —	0.1104 H^2O	=	0.01227 H	=	4.62 — H
		0.5186 CO^2	=	0.1414 C	=	53.26 — C
IV.	0gr.3323 — —	0.6458 CO^2	=	0.1761 C	=	52.99 — C
		0.1330 H^2O	=	0.01478 H	=	4.45 — H
V.	0gr.3977 — —	0.5438 AgCl	=	0.1354 Cl	=	33.82 — Cl
VI.	0gr.2176 — —	0.3013 AgCl	=	0.0745 Cl	=	34.24 — Cl
VII.	0gr.2170 — —	16.5 C^2Az (qui, à la pression de 760 millimètres et à 18 degrés dans l'air et 14 degrés dans l'eau = 0gr.01914 Az = 8.82 pour 100 Az.				

	Calculé.		Trouvé.			
C^{14}	168	53.25	52.9	53.87	53.26	52.99
H^{18}	13	4.12	4.82	4.69	4.62	4.45
Az^2	23	8.87	8.82	....	....	....
Cl^3	106.5	33.76	33.82	34.24	....	....

D'après cela, il n'y a plus de doute que la réaction a eu lieu d'après l'équation :

$$CCl^3COH + 2C^6H^5AzH^2 = H^2O + CCl^3CH \begin{cases} AzH.C^6H^5 \\ AzH.C^6H^5 \end{cases}$$

et que le corps qui a pris naissance correspond complétement à celui obtenu par M. Schiff, par la réaction de l'aniline sur l'aldéhyde; ce qui prouve, en même temps, la complète inexactitude des données de Maumené cité plus haut.

Le corps qu'on peut appeler *trichloréthylure de diphényldiamine* fond entre 100 et 101 degrés; vers 150 degrés, il devient noir et se décompose. Il est, en général, très-sensible à la chaleur. Chauffé seulement, pendant un certain temps, jusqu'à la proximité de son point de fusion, il se colore et devient liquide; chauffé brusquement, il se décompose en donnant un charbon boursouflé. Il subit aussi une décomposition partielle par la sublimation. Les cristaux, lorsqu'on les conserve, se colorent en brun. L'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme dissolvent ce corps avec une grande facilité, même à la température ordinaire. L'eau ne le dissout pas et l'ébullition avec ce liquide le décompose avec dégagement d'une odeur repoussante et très-forte de cyanure de phényle. La même chose s'observe pendant le chauffage prolongé avec l'alcool.

Les propriétés basiques manquent complétement à ce corps. Sa solution alcoolique a une réaction neutre. En ajoutant à cette solution de l'acide chlorhydrique, puis du chlorure de platine, il se précipite un sel de platine sous forme de gros feuillets, pour lesquels l'analyse a trouvé la composition du chlorhydrate d'ammoniaque, d'aniline et de platine. On a analysé, à 100 degrés, du sel desséché :

I.	0gr.2158 de substance ont donné	0.0708 de platine	=	32.81 pour 100.	
II.	0gr.4541 — —	0.1481 —	=	32.61 —	

	Calculé pour $(C^6H^7Az.HCl)^2PtCl^4$.	Trouvé. I	Trouvé. II
Platine....	32.99	32.81	32.61

Les acides secs décomposent aussi le nouveau composé. Lorsqu'on dirige de l'acide chlorhydrique gazeux dans une solution de ce corps dans de la benzine, il se précipite immédiatement du chlorhydrate d'aniline. Avec les acides concentrés, la décomposition paraît se passer autrement qu'avec les acides étendus et gazeux. L'acide sulfurique concentré noircit cette amide sous l'action de la chaleur; du chloral distille et on perçoit une odeur d'acide sulfureux.

La décomposition du trichloréthylure de phénylamine par les alcalis est digne de remarque. Avec les alcalis aqueux, il ne se décompose que lentement, à froid, et on n'observe pas de formation de chloroforme. Il en est autrement pour la potasse alcoolique. Lorsqu'on arrose le corps avec ce réactif, il se produit instantanément une réaction violente accompagnée d'un dégagement de chaleur et d'une odeur insupportable de cyanure de phényle. On peut admettre que, dans cette réaction, il y a d'abord dissociation en cyanure de phényle, chloroforme et aniline, d'après l'équation :

$$CCl^3CH\left\{\begin{matrix}AzH.C^6H^5\\AzH.C^6H^5\end{matrix}\right\} = C^6H^5.AzC + CCl^3H + C^6H^5AzH^2$$

et que ces deux derniers corps forment de nouveau avec la potasse alcoolique du cyanure de phényle, ainsi que l'a déjà remarqué Hofmann (1) :

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. III, p. 769.

Chloral et toluidine.

Après avoir démontré que l'aniline peut se combiner avec le chloral, je repris l'expérience avec la toluidine ; mais avec de la toluidine cristallisée, qui fond à 45 degrés. Elle s'est comportée d'une manière tout à fait analogue à l'aniline.

La toluidine se dissout dans le chloral abondamment et avec dégagement de chaleur, et toujours la masse se solidifie immédiatement après le refroidissement. Recristallisée dans l'éther, elle forme de grandes colonnes cristallines d'une grande beauté. Malgré cela, on ne parvient pas facilement à obtenir le corps à l'état de pureté parfaite.

Les cristaux étaient toujours légèrement colorés, et leur point de fusion, quand ils semblaient déjà parfaitement purs, était encore vacillant. Pour les cristaux les plus purs, je l'ai trouvé entre 114 et 115 degrés.

La tendance de la substance à se décomposer et à retenir fortement des impuretés se fait sentir même dans l'analyse.

I.	0gr.2032 de substance ont donné	0.0974 H^2O	=	0.0108 H	=	5.31 pour 100	H
		0.4080 CO^2	=	0 1113 C	=	54.77 —	C
II.	0gr.2606 — —	0.1222 H^2O	=	0.01358 H	=	5.21 —	H
		0.5270 CO^2	=	0.1437 C	=	55.14 —	C
III.	0gr.2436 — —	0.3050 AgCl	=	0.07545 Cl	=	30.97 —	Cl
IV.	0gr.2060 — —	0.2574 AgCl	=	0.0637 Cl	=	30.92 —	Cl
V.	0gr.2958 — —	21 CC.Az (à la pression de 746 millimètres, et à la température 16 degrés à l'air et 16 degrés dans l'eau) = 0gr.02402 Az = 8.12 pour 100.					

	Calculé.		Trouvé.	
C^{16}	192	55.9	54.77	55.14
H^{17}	17	4.95	5.31	5.21
Az^2	28	8.15	8.12	....
Cl^3	106.5	31.00	30.97	30.92
	343.5	100.00		

Ces analyses, cependant, montrent assez nettement qu'avec la toluidine et le chloral il se forme du *trichloréthylure de ditoluyldiamine*, d'après l'équation :

$$CCl^3COH + 2C^6H^4CH^3AzH^2 = H^2O + CCl^3CH\left\{\begin{matrix}AzH.C^6H^4CH^3\\AzH.C^6H^4CH^3\end{matrix}\right\}$$

Plus tard, on a trouvé qu'on peut obtenir ce composé en cristaux plus blancs, en mélangeant une solution éthérée de toluidine avec une solution éthérée d'hydrate de chloral, en évaporant lentement et en faisant cristalliser une seconde fois dans l'éther. Dans toutes les expériences qui viennent d'être décrites, on a pu voir qu'il était bon d'employer un excès de chloral, parce qu'il se laisse ensuite enlever plus facilement qu'un excès de base.

Chloral, alcool et toluidine.

Après l'étude du composé d'aniline et de chloral, il n'y aurait plus d'intérêt à s'arrêter

plus longtemps sur ce corps si on n'avait, dès l'origine, observé pendant sa formation des produits secondaires remarquables.

Lorsqu'au produit précédent de la réaction entre le chloral et la toluidine on ajoutait de l'alcool avant qu'il ne se fût refroidi, pour produire instantanément des cristaux, ou lorsqu'on faisait seulement à plusieurs reprises cristalliser le corps dans l'alcool, je remarquais que dans les dernières eaux-mères, et surtout après un repos prolongé, il se déposait des cristaux très-bien conformés et que leur seul aspect ne permettait plus de confondre avec ceux qui ont été décrits dans le précédent chapitre. En recueillant ces cristaux obtenus ainsi par hasard, j'obtins finalement une quantité notable du nouveau corps, qui se purifiait facilement par une recristallisation.

L'analyse de ce corps a conduit aux nombres suivants :

I.	0^{gr}.1966 de substance ont donné			0.3376 CO^2	=	0.0921 C	=	46.85 pour 100	C
II.	0^{gr}.3100	—	—	0.1466 H^2O	=	0.01629 H	=	5.25 —	H
				0.5252 CO^2	=	0.1433 C	=	46.23 —	C
III.	0^{gr}.3422	—	—	0.1580 H^2O	=	0.01755 H	=	5.13 —	H
				0.5872 CO^2	=	0.1601 C	=	46.78 —	C
IV.	0^{gr}.2702	—	—	0.4121 AgCl	=	0.1019 Cl	=	37.71 —	Cl
V.	0^{gr}.2042	—	—	0.3104 AgCl	=	0.0768 Cl	=	37.61 —	Cl
VI.	0^{gr}.4714	—	—	0.1610 Pt	=	0.0228 Az	=	4.84 —	Az
VII (1).	0^{gr}.3806	—	—	0.3592 chlorhydrate de toluidine et de platine = 0.0164 Az					
				= 4.3 pour 100 Az.					

D'après ces analyses, on obtient, pour formule empirique :

$$C^{11}H^{14}Cl^3AzO.$$

	Calculé pour $C^{11}H^{14}Cl^3AzO$.		Trouvé. I	II	III
C^{11}	132	46.72	46.85	46.23	46.78
H^{14}	14	4.96	.....	5.25	5.13
Cl^3	106.5	37.70	37.71	37.61	.....
Az	28	4.96	4.84	4.3	.....
O	16	5.66	.....	.....	.....
	282.5	100.00			

Quant à établir une formule de constitution pour ce composé, il serait encore difficile de le faire avec certitude.

Au premier abord, le mode de formation, en présence d'alcool, paraît indiquer la formule :

$$CCl^3CH\begin{cases} OC^2H^5 \\ AzH.C^6H^4CH^3 \end{cases}$$

d'après laquelle le corps serait du *trichloréthylure d'éthoxyltoluylamine* et se formerait conformément à l'équation :

$$CCl^3CH\begin{cases} OC^2H^5 \\ OH \end{cases} + C^6H^4CH^3AzH^2 = CCl^3CH\begin{cases} OC^2H^5 \\ AzH.C^6H^4CH^3 \end{cases} + H^2O$$

Pour rechercher si cette manière de voir est exacte, j'ai fait des efforts pour arriver au composé en question ou un composé analogue, par un chemin différent, et qui permît d'en interpréter la constitution d'une manière rigoureuse. Mais jusqu'à présent, je n'y ai pas encore réussi.

Lorsqu'on introduit directement de la toluidine dans de l'alcoolate de chloral, on n'obtient ordinairement que le composé $CCl^3CH(AzH.C^7H^7)^2$, ou, au plus, un mélange de ce composé et de celui dont il s'agit. Celui-ci, cependant, se forme presque toujours lorsqu'on expose $CCl^3CH(AzH.C^7H^7)^2$ à l'évaporation lente avec de l'alcool absolu ; mais on *l'obtient avec certitude* (quoique le plus souvent accompagné de produits secondaires) lorsqu'on mélange une solution alcoolique de 1 molécule de chloral avec une solution alcoolique de 1 molécule

(1) Dans cette expérience, on a ajouté directement HCl et $PtCl^4$ à la substance en solution dans un peu d'alcool, et ensuite on y a ajouté de l'éther. La toluidine se sépare à l'état de sel double. Mais, comme le sel de platine qui se forme est un peu soluble, on trouve trop peu d'azote.

de toluidine et qu'on laisse reposer pendant quelques jours à une douce chaleur (1). La température semble exercer une certaine influence sur la décomposition.

Avec l'alcool méthylique, pas plus qu'avec l'aniline ou la xylidine, on n'a pu jusqu'à présent obtenir de composés analogues. D'autres expériences encore, faites dans le même but, n'ont pas abouti davantage. Ainsi, par exemple, on n'a pas obtenu de trichloracétal en chauffant $C^{11}H^{14}Cl^{3}AzO$ avec de l'alcool absolu, et, d'un autre côté, l'acétal lui-même n'a pas fourni, avec les amines, de produits analogues de double décomposition. L'acétal se dissout dans l'aniline et la toluidine, sans entrer en réaction avec elles. Si on chauffe les mélanges dans des tubes scellés, il se forme bien un corps basique dont l'odeur rappelle la picoline, mais ces produits sont sans intérêt.

Il en est de même du produit de la réaction de l'ammoniaque sur l'acétal.

D'après tout ce qu'on vient de dire, la formule de constitution adoptée par moi, pour le nouveau corps, a encore besoin d'être confirmée pour pouvoir être acceptée comme certaine.

Pour ce qui concerne les propriétés de ce corps, il en a une tout a fait remarquable : c'est son magnifique pouvoir cristallisatoire. On peut dire que de chaque goutte isolée, qui s'évapore, naît un beau cristal. Ses cristaux sont limpides comme de l'eau et on peut les obtenir de la grosseur d'un pouce. Ils sont extrêmement solubles dans l'alcool, la benzine, le chloroforme et l'éther, et c'est ce qui permet de les séparer plus facilement des autres combinaisons. Les cristaux les plus beaux, et offrant le plus de superficie, étaient ceux que j'avais obtenus dans de l'éther contenant de l'alcool. Ces cristaux sont durs et très-cassants. Leur point de fusion est situé entre 76 et 77 degrés. Une fois fondus, ils ne se solidifient, abandonnés à eux-mêmes, que difficilement et au bout d'un temps très-long ; mais vient-on à y introduire un seul cristal, ou à agiter la liqueur avec un instrument aigu, la solidification a lieu instantanément.

Le composé fond dans l'eau et se décompose graduellement par l'ébullition avec ce liquide ; mais son pouvoir cristallisatoire est tel, que les portions non décomposées se solidifient même dans l'eau, en donnant de beaux cristaux. Sa résistance à la chaleur et aux influences décomposantes de l'air est plus grande que celle des corps décrits jusqu'ici. Mais, comme ceux-ci, cette substance ne peut être distillée sans se décomposer, et par la conservation ses cristaux deviennent opaques et bruns. Sa parenté avec le trichloréthylure de ditoluylamine apparaît dans la manière dont il se comporte avec les acides, dans lesquels il se décompose en formant des sels de toluidine correspondants. Le sel double de platine et de toluidine obtenu de cette matière a été analysé.

I. $0^{gr}.1814$ de substance ont donné 0.0572 Pt = 31.53 pour 100.
II. $0^{gr}.3322$ — — 0.1046 Pt = 31.49 —

	Calculé pour $(C^{7}H^{9}Az.HCl)^{2}PtCl^{4}$.	Trouvé. I	Trouvé. II
Pt	31.51	31.53	31.49

Chloral et xylidine.

Dans l'espoir d'obtenir un corps analogue à celui que je viens de décrire, j'ai fait réagir aussi le chloral sur la xylidine. La xylidine employée pour ces expériences fut préparée au moyen des égouttages des anilines des fabriques de Martius et Mendelssohn, en la séparant de son nitrate ; elle entrait en ébullition entre 212 et 216 degrés. La réaction de la xylidine sur le chloral donne lieu exactement aux mêmes phénomènes que celles de l'aniline et de la toluidine. Le composé résultant cristallise en aiguilles fines qui se dissolvent facilement dans l'éther, plus difficilement dans l'alcool. En les lavant avec ce dernier liquide, on peut les débarrasser des impuretés qui y adhèrent et qui leur communiquent une couleur brune. Un dosage du chlore a donné :

(1) Il se forme aussi, dans ces circonstances, une petite quantité de cristaux difficilement solubles, qui n'ont pas été étudiés davantage.

I. $0^{gr}.2594$ de substance ont donné 0,3021 AgCl = 0.0747 Cl = 28,80 pour 100.
II. $0^{gr}.2232$ — — 0.2597 AgCl = 0.0642 Cl = 28.76 —

	Calculé pour $C^{18}H^{21}Cl^3Az^2$.	Trouvé. I	Trouvé. II
Cl	28.67	28.80	28.76

Ces analyses semblent suffisantes pour montrer que la formule de la nouvelle substance est, ainsi que le faisait présumer son analogie avec les précédentes :

$$CCl^3CH\begin{cases} AzH.C^6H^3(CH^3)^2 \\ AzH.C^6H^3(CH^3)^2 \end{cases}$$

de même sa formation est exprimée par l'équation :

$$CCl^3CHO + 2C^6H^3(CH^3)^2AzH^2 = H^2O + CCl^3CH(AzH.C^6H^9)^2$$

Le produit de fusion du corps mérite attention ; dans différentes analyses, on l'a trouvé oscillant entre 95 et 99 degrés, tandis que son correspondant de l'aniline fond à 100 degrés, et celui de la toluidine à 114 degrés. Cette anomalie permet de supposer que la xylidine, préparée de la manière indiquée, n'a pas encore été suffisamment affranchie de bases homologues ou même est un mélange de corps isomériques. Cette dernière hypothèse est d'autant plus vraisemblable que, dans l'huile du goudron de houille, on a parfaitement démontré l'existence de deux xylols qui, par le nitre et les amides, donneront probablement plusieurs xylidines.

II. — Chloral et amides acides.

Mes expériences dans ce sens sont la répétition et la confirmation des résultats déjà obtenus par O. Jacobsen (1). Les légères déviations que j'ai remarquées ayant déjà été publiées ailleurs (2), il serait inutile de les répéter ici. Le résultat de ces expériences, c'est que les amides acides ne peuvent, dans les conditions ordinaires, donner avec le chloral des produits de double décomposition, analogues à ceux décrits plus haut, mais que ces amides s'ajoutent directement au chloral.

III. — Chloral et sels d'amides aromatiques.

M. Schiff (3) avait indiqué que les sels des bases organiques se comportent avec l'aldéhyde comme ces bases seules. Ces sels agissent de la même manière sur le chloral. Les solutions aqueuses de chlorhydrate d'aniline et de chloral, employées à froid, ne réagissent pas sensiblement l'une sur l'autre. Mais si du chlorhydrate d'aniline, en petites portions, est porté dans de l'hydrate de chloral en fusion et chauffé légèrement jusqu'à commencement de réaction, le sel d'aniline se dissout abondamment dans l'hydrate de chloral et il se forme une fritte d'un vert d'émeraude En y ajoutant de l'eau, il s'en sépare une poudre verte difficilement soluble dans l'eau froide et s'y laissant bien laver. Si on arrose cette masse avec de l'ammoniaque, elle se décolore, mais elle reprend sa couleur verte lorsqu'on y verse un acide. Ces réactions m'ont fait supposer (4) d'abord que la substance primitive était le sel coloré d'une base incolore. Mais, dans la suite, j'ai reconnu que c'était une erreur, et que la coloration par les acides de la substance blanche, précipitée par l'ammoniaque, est due tout simplement à une sorte de réaction de couleur. La substance verte primitive, dissoute dans l'alcool au moment où elle est précipitée par l'ammoniaque, n'a qu'une couleur faiblement grisâtre, et c'est après la dessiccation et par le repos prolongé à l'air qu'elle redevient légèrement verte. En dissolvant le précipité à plusieurs reprises, et l'évaporant lentement, il se forme des agglomérations qui, à l'œil nu, paraissent être des cristaux, mais qui sous le microscope ont un aspect plus amorphe. La purification de cette substance a paru difficile. Diverses analyses, faites avec de la matière de préparations différentes, étaient d'accord sur la composition en centièmes, mais nullement entre elles. Ainsi, on a trouvé :

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVII, p. 245.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1872, p. 254.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, suppl. t. III, p. 369.
(4) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IV, p. 669.

	I	II
C	49.75	52.87
H	4.10	4.22
Cl	41.16	36.56
Az	4.95	6.62
	99.96	100.27

Dans ces conditions, on a provisoirement renoncé à l'étude plus approfondie de ce corps. Nous ne mentionnerons donc plus que quelques-unes parmi les observations qui ont été faites à son sujet, notamment que le corps vert a une réaction neutre et qu'il se décompose sous l'action de la chaleur en donnant de l'acide chlorhydrique et beaucoup de carbone, et enfin que le produit primitif, après un contact prolongé avec les alcalis, acquiert une forte odeur de cyanure de phényle, tandis que, s'il a été préalablement bien lavé, il résiste davantage à ces bases.

Dans les mêmes conditions d'expérience, les autres sels d'aniline et de ses homologues réagissent sur l'hydrate de chloral de la même manière que le chlorhydrate.

IV. — Chloral et acide azotique.

Les expériences dont il a été question jusqu'ici avaient été faites dans le but de démontrer que les propriétés du chloral sont, en tous points, analogues à celles de l'acétaldéhyde. Que le chloral peut, comme toutes les aldéhydes, être transformé en acide par oxydation, c'est ce qui a déjà été démontré peu de temps avant la découverte faite par Kolbe. Celui-ci, en oxydant la modification insoluble du chloral par l'acide azotique fumant, a obtenu de l'acide trichloracétique (1). Dernièrement, Judson (2) et de Clermont (3) ont montré que cet acide se forme en grande quantité lorsqu'on traite le chloral ordinaire par l'acide azotique fumant. J'ai trouvé encore une autre manière de transformer l'aldéhyde en acide qui n'est pas sans intérêt.

Lorsqu'on dirige de l'acide azotique gazeux dans du chloral anhydre, l'acide est d'abord entièrement absorbé, et le liquide prend peu à peu la couleur verte des solutions concentrées de Az^2O^5. Mais aucune réaction chimique n'a lieu à froid entre les deux corps, même après un repos prolongé. Si, au contraire, on enferme le liquide ainsi obtenu dans un tube épais et que l'on chauffe au bain-marie pendant une heure environ, on voit qu'une modification profonde a eu lieu : la matière est devenue d'un jaune faible, et en ouvrant le tube il s'échappe un gaz sous une pression énorme. Cette dernière circonstance exige de grandes précautions dans l'exécution de l'expérience. Les tubes ne doivent recevoir que très-peu de substance et doivent être très-bien fermés, sans quoi ils occasionnent des explosions dangereuses. Si la quantité d'acide azotique qu'on a incorporée dans le chloral est suffisamment grande, la matière se solidifie aussitôt qu'on ouvre le tube, ou après que, en chauffant légèrement, on a chassé les gaz dissous et un faible excès de chloral. La masse qui se forme alors se prend en cristaux d'une blancheur de neige et très-diffluents, et ayant les mêmes points de fusion et d'ébullition que l'acide trichloracétique : l'acide azotique a donc été réduit par le chloral à la température du bain-marie. Pendant la distillation du liquide primitif, il se forme, comme produit secondaire, et en petite quantité, un corps qui irrite extrêmement les muqueuses et notamment celle des yeux. Ce corps n'est évidemment que du chlorure de picrine.

La méthode qu'on vient d'exposer montre comment, par une opération simple et rapide, on peut faire passer la trichloraldéhyde à l'état de l'acide correspondant ; il est donc permis d'espérer que le même procédé pourra être employé avec succès dans d'autres cas, où jusqu'à présent on a été réduit à recourir à la méthode si longue de l'oxydation par l'oxyde d'argent ou par l'oxygène libre.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 183.
(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* t. III, p. 782.
(3) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXI, p. 127.

SUR UNE NOUVELLE CLASSE DE MATIÈRES EXPLOSIVES
QUI NE FONT PAS EXPLOSION PENDANT LEUR FABRICATION, LEUR CONSERVATION ET LEUR TRANSPORT.

Par M. le docteur HERMANN SPRENGEL.

Depuis la découverte par le Suédois Alfred Nobel d'un procédé pour faire détoner « la nitroglycérine et d'autres corps analogues, » ou (pour employer ses propres paroles, prononcées en 1864) (1) « pour faire détoner des corps explosifs qui, ou ne sont pas inflammables, ou peuvent être enflammés sans explosion, par la décomposition spontanée d'une petite portion de leur masse qui provoque une explosion initiale, laquelle se propage ensuite d'elle-même; » depuis cette importante découverte, une ère nouvelle a commencé dans l'histoire des matières explosives.

La détonation de la nitroglycérine sous la forme de dynamite obtenue « au moyen d'une forte capsule, dans toutes les conditions, dans des espaces clos ou non (2); » une autre découverte de Nobel, faite en 1867, et consistant dans la démonstration de ce principe que « la cause de cette détonation est le développement brusque d'une pression ou d'un choc très-considérable; » la réalisation heureuse, en 1871, par Abel et Brown, de l'application de ce principe « à la poudre à tirer, au coton-poudre et autres compositions détonantes (excepté la glycérine et la dynamite), pour les faire détoner sans qu'ils soient enfermés dans des espaces étroits (3); » enfin, mes propres recherches dans cette direction et leurs résultats (4), tout cela peut être considéré comme le développement naturel de la première découverte de Nobel.

Les points de vue qui m'ont guidé dans l'exécution de mes expériences étaient les suivants :

Une sphère creuse, remplie d'air atmosphérique, peut faire explosion, à la pression ordinaire, lorsqu'on la porte soit dans le vide, soit dans un espace échauffé, pourvu que la différence de pression ainsi produite soit supérieure à la résistance de la sphère. Si l'on pouvait faire partir une arme dans un espace dont l'atmosphère aurait la même densité que le mélange gazeux produit par la combustion de la poudre, il ne pourrait pas y avoir explosion (dans le véritable sens du mot), et le projectile resterait en repos dans le canon.

Une explosion n'est donc autre chose que la *délivrance* (5) subite de la force qui maintenait ensemble, en les pressant les unes contre les autres, les molécules de matières gazeuses qui tendent à se repousser mutuellement et à se disperser presque indéfiniment dans l'espace.

L'état solide et l'état liquide peuvent être considérés comme la limite de la compressibilité; de sorte que les matières explosives sont des corps solides ou liquides qui peuvent passer brusquement à l'état gazeux. En général, c'est la chaleur, ou le mouvement transformé en chaleur, qui opèrent cette transformation; celle-ci n'est alors autre chose qu'une combustion brusque de combinaisons chimiques dont les produits de combustion sont gazeux, soit entièrement, soit en partie. On connaît cependant différents composés très-détonants qui, ou contiennent *si peu d'oxygène*, qu'il serait difficile d'attribuer leur pouvoir explosif à la seule combustion instantanée; — tels sont, entre autres, le fulminate de mercure, de Howard, $C^2Hg(AzO^2)Az$; le nitrate de diazobenzine, de Griess, $C^2H^4Az^2.HAzO^3$; le peroxyde d'acétyle, de Brodie, $C^4H^6O^4$; l'acétylénure de cuivre de Berthelot, $(C^2HCu^2)O$; — ou *ne contiennent pas d'oxygène du tout*, comme le chlorure d'azote, de Dulong, Cl^3Az; l'iodure d'azote, I^2HAz, etc.

Une explosion comme celle de l'iodure d'azote, qu'on fait détoner en le touchant légèrement avec une plume d'oiseau, peut être envisagée de la même manière que l'ébullition bruyante

(1) Brevet anglais de Nobel du 2 juillet 1864, n° 1813.

(2) Brevet anglais de Nobel du 7 mai 1867, n° 1345.

(3) Voy. le brevet anglais de F.-A. Abel et E.-O. Brown, du 10 octobre 1868, n° 3115.

(4) Voy. le brevet anglais de H. Sprengel, 5 octobre 1871, n° 2641.

(5) Voy. Mohr. *Théorie générale du mouvement et de la force, considérés comme base de la physique et de la chimie* (*Brunswick*, 1869, p. 155).

que provoque, en apparence du moins, un grain de sable jeté dans un liquide surchauffé. L'iodure d'azote et ses analogues sont sans doute gazeux aux températures ordinaires ; dans tous les cas, la force de tension, retenue par une ou plusieurs de ses molécules gazeuses, fait subitement irruption, et la cause qui rompt les liens qui l'enchaînaient semble, dans la plupart des cas, être la chaleur ou le mouvement comprimé.

Le volume du mélange gazeux ainsi formé dépend, dans le cas des corps que nous avons cités comme exemple en premier lieu, de la gazéification totale ou partielle du corps détonant; dans les substances mentionnées ensuite, ce volume varie avec le degré de la température qui leur est communiquée. En prenant le nombre 0.003665 pour coefficient moyen d'expansion des gaz, chaque accroissement de 273 degrés dans la température produira une augmentation de volume égale au volume total du gaz développé, mesuré à 0 degré. C'est pourquoi il est, pour ce qui concerne la pression, absolument indifférent que la matière explosive dégage plus de gaz et moins de chaleur, ou qu'elle produise un volume de gaz relativement moindre, mais développe plus de chaleur.

Le volume gazeux et l'élévation de température produits par ces combustions brusques dépendent aussi l'un et l'autre et dans une mesure considérable, de la composition chimique du corps combustible ; aussi peuvent-ils être augmentés ou diminués; par exemple, en faisant brûler par le même poids d'oxygène des hydrocarbures de composition différente (1). Cependant, leur maximum théorique ne saurait être atteint dans la pratique, par la raison que nous ne pouvons fournir aux corps à brûler d'oxygène élémentaire. Nous sommes réduits à l'employer à l'état de combinaison avec un ou plusieurs autres éléments ; mais ces combinaisons, nous devons les choisir si faibles, que la cohésion mutuelle de leurs éléments puisse être détruite par une explosion initiale produite au moyen de substances combustibles, en présence d'hydrogène ou de carbone. Les substances de cette nature doivent, en outre, offrir l'avantage d'être peu coûteuses et le moins dangereuses possible.

Cependant, ces porteurs d'oxygène doivent être rejetés, quand même ils sont gazeux après la combustion, parce qu'ils produisent rarement de la chaleur, et, par suite, refroidissent les autres produits de la combustion.

Le travail produit par une telle réaction chimique (2) dépend nécessairement de la rapidité de la combustion, de la richesse plus ou moins grande en carbone et en hydrogène des hydrocarbures employés, de la consistance et du poids spécifique de la matière explosive, et principalement de la quantité d'oxygène disponible pour transformer l'hydrogène et le carbone en eau et acide carbonique.

Une revue des composés oxygénés se rattachant plus ou moins à notre sujet a conduit au tableau suivant, dans lequel sont indiqués, en centièmes, d'un côté, la dose totale d'oxygène contenue dans ces corps, et, de l'autre, les quantités de ce gaz disponibles pour la combustion. (Voir ce tableau ci-contre, p. 1033.)

Nous voyons par ce tableau que la quantité totale d'oxygène d'un composé n'indique nullement celle de ce gaz disponible pour opérer la combustion. Cette dernière quantité est difficile à connaître dans certains cas, notamment lorsqu'il s'agit de corps organiques, comme la cellulose, la glycérine, l'acide acétique, le charbon de bois, etc., ou dans les cas d'isomérie, comme cela s'est présenté pour l'acide cyanurique et l'acide fulminurique (isocyanurique). Leur oxygène prend-il part à la combustion, tout entier ou en partie seulement?

Si l'explosion du coton-poudre et de la nitro-glycérine consiste dans la combustion subite de l'hydrogène et du carbone produite aux dépens de l'oxygène fourni par 3 molécules seulement du tétroxyde d'azote, on pourra former des mélanges qui contiendront plus d'oxygène comburant que les corps détonants, si extraordinairement puissants, indiqués dans le tableau précédent, et qui, par suite, les dépasseront en efficacité.

Parti de cette considération, qu'une explosion est (dans le cas le plus général) une combustion subite, j'ai soumis de nombreux mélanges de matières oxydantes et combustibles à l'ébranlement violent produit par une forte capsule fulminante. Les éléments qui formaient

(1) Bunsen. *Méthodes gazométriques.*

(2) Tyndall. *La chaleur considérée comme mouvement.*

NOM DES COMPOSÉS	COMPOSITION	OXYGÈNE TOTAL	QUANTITÉ D'OXYGÈNE DISPONIBLE POUR LA COMBUSTION
Peroxyde d'hydrogène	H^2O^2	94.1	47.0
Eau	H^2O	88.8	....
Acide nitrique	$HAzO^3$	76.2	63.5
Anhydride nitrique	Az^2O^5	74.0	74.0
— carbonique	CO^2	72.0	....
Peroxyde de lithium	Li^2O^2	71.1	35.5
Acide oxalique	$H^2C^2O^4$	71.1	....
Tétroxyde d'azote	AzO^2	69.5	69.5
Tétranitrométhane	$C(AzO^2)^4$	65.3	65.3
Acide sulfurique	H^2SO^4	65.3	?
— perchlorique	$HClO^4$	63.6	55.7
Trinitroglycérine	$C^3H^5(AzO^2)^3O^3$	63.4	42.3 ?
Nitrate d'ammoniaque	$AzH^4.AzO^3$	60.0	50.0 ?
Fulmi-coton	$C^6H^7(AzO^2)^3O^5$	59.3	32.3 ?
Sulfate de sodium	$NaAzO^3$	56.4	47.0
Trinitroacétonitryle	$C^2(AzO^2)^3Az$	54.5	54.5
Peroxyde d'acétyle	$C^4H^6O^4$	54.2	13.5 ?
Acide acétique	$C^2H^4O^2$	53.3	?
Glycérine	$C^3H^8O^3$	52.2	?
Anhydride silicique	SiO^2	51.9	....
Nitrate d'urée	$H^4Az^2CO, HAzO^3$	51.4	32.5
Cellulose	$C^6H^{10}O^5$	49.4	?
Acide picrique	$C^6H^3(AzO^2)^3O$	48.9	41.9
Carbonate de potassium	$KAzO^3$	47.5	39.6
Chlorate —	$KClO^3$	39.2	39.2
Acide cyanique	$CAzHO$	37.2	?
— cyanurique	$C^3Az^3H^3O^3$		
Cyamélide	$C^nAz^nH^nO^n$		
Acide fulminurique	$C^3H^3Az^3O^3$		
Peroxyde de manganèse	MnO^2	36.7	18.3
Nitrate de diazobenzine	$C^6H^4Az^2.HAzO^3$	28.7	23.9
Nitrobenzine	$C^6H^5(AzO^2)$	26.2	26.2
Anhydride iodique	I^2O^5	23.9	23.9
Acide phénique	C^6H^6O	17.1	?
Fulminate de mercure	$C^2Hg(AzO^2)Az$	11.2	11.2
Charbon de bois	$C^mH^nO^p$	10.0	?

ces mélanges étaient pris dans des proportions telles que, d'après la théorie, leur oxydation et désoxydation mutuelles devaient s'accomplir d'une manière rigoureuse.

Dans toutes mes expériences, je me suis servi de la capsule décrite dans le brevet de MM. Abel et Brown. Elle consiste en un tube conique, en métal, de l'épaisseur environ d'un tuyau de plume d'oie et de 5^c.6 de longueur, et rempli de 0^{gr}.65 de fulminate de mercure. Une telle capsule était fixée au bout d'une mèche de sûreté, comme on en emploie dans les travaux de mines, et l'extrémité de la corde, pourvue ainsi de la capsule, était introduite dans le milieu du mélange à essayer, soit libre, soit entourée d'un tube de verre *mince*, de 10 centimètres de longueur, et fermé à l'une de ses extrémités.

En allumant l'autre extrémité de la corde qui pendait hors de la charge, on faisait détoner le fulminate ; son enveloppe s'ébranlait alors avec violence et son énergie se transmettait à la charge placée, en quantité de 20 à 100 grammes, dans une carafe à large goulot.

Un regard jeté sur le tableau précédent montrera au lecteur que, parmi tous les composés oxygénés, le peroxyde d'hydrogène est celui qui contient le plus de ce gaz, tandis que l'anhy-

dride azotique est le plus riche en oxygène disponible pour la combustion ; mais, comme l'anhydride azotique, ainsi que les deux composés qui le suivent, le tétroxyle d'azote (acide hypoazotique) et le tétranitrométhane, à cause de leur constitution particulière et de la difficulté de leur préparation, ne sont encore actuellement que des curiosités chimiques, je me suis naturellement tourné vers le quatrième corps du tableau, l'acide azotique, qui est un article de commerce peu coûteux et facile à se procurer.

J'ai trouvé ainsi que, dans certaines circonstances, *un grand nombre de diverses matières organiques, en dissolution dans l'acide azotique d'environ 450 de densité, font explosion par détonation.*

La classe des carbures d'hydrogène nous fournit les substances combustibles les plus propres pour être dissoutes dans l'acide azotique ; mais comme ils donnent lieu à une réaction chimique violente et à un dégagement de chaleur considérable dus à la formation de composés du radical nitryle, il est préférable de dissoudre ces composés mêmes dans l'acide azotique.

Ainsi par exemple, si, sans prendre les précautions nécessaires, on verse de l'acide phénique dans de l'acide azotique, la température du mélange s'élève considérablement jusqu'à atteindre le point d'inflammation ; tandis que si, à la place de l'acide phénique, on emploie l'acide trinitrophénique, la température descend tellement qu'un mélange de ce corps et d'acide azotique peut servir comme mélange réfrigérant.

Il est très-instructif de faire une étude plus approfondie de la composition élémentaire de ces mélanges et de celle des corps explosifs connus, tels que le fulmi-coton et la nitroglycérine. Voici quelques notions sur ce sujet :

1. Nitrobenzine $C^6H^5(AzO^2)$..... 28.08
   Acide nitrique 5 $(HAzO^3)$..... 71.92
   100.00

Composition élémentaire avant l'explosion.		Composition présumée après l'explosion.	
C.....	16.44	CO^2.....	60.27
H.....	2.28	H^2O.....	20.55
Az.....	19.18	Az.....	19.18
O.....	62.10		100.00
	100.00		

2. Acide trinitrophénique $C^6H^3(AzO^2)^3O$. 58.3
   Acide nitrique $2\,^5/_5$ $(HAzO^3)$..... 41.7
   100.00

Composition élémentaire avant l'explosion.		Composition présumée après l'explosion.	
C.....	18.33	CO^2.....	67.20
H.....	1.43	H^2O.....	12.83
Az.....	19.97	Az.....	19.97
O.....	60.27		100.00
	100.00		

3. Fulmi-coton $C^6H^8(AzO^2)^3O^5$.

Composition élémentaire avant l'explosion.		Composition présumée après l'explosion.	
C.....	24.24	CO^2.....	55.52
H.....	2.36	H^2O.....	21.24
Az.....	14.14	Az.....	14.14
O.....	59.26	C.....	9.10
	100.00		100.00

4. Trinitroglycérine $C^3H^5(AzO^2)^3O^3$.

Composition élémentaire avant l'explosion.		Composition présumée après l'explosion.	
C.....	15.85	CO^2.....	58.18
H.....	2.20	H^2O.....	19.80
Az.....	18.50	Az.....	18.50
O.....	63.45	O.....	3.52
	100.00		100.00

Ces analyses prouvent que mes mélanges ne laissent pas de résidus inutiles; ils ne donnent ni carbone, comme le fulmi-coton, ni oxygène, comme la glycérine, et cela malgré que, en réalité, le mode des décompositions n'est évidemment pas aussi simple qu'on vient de l'exposer. Mais il est clair que la composition élémentaire des mélanges peut être modifiée de diverses manières, tandis que celle des combinaisons est fixe et invariable.

En augmentant ou en diminuant le poids de l hydrocarbure, nous pouvons utiliser pour la combustion tout l'oxygène disponible et produire soit de l'oxyde de carbone, soit de l'acide carbonique, soit un mélange de ces deux gaz; en un mot, nous pouvons produire plus de gaz et moins de chaleur, ou plus de chaleur et moins de gaz, comme cela se fait, par exemple, pour la poudre à canon ordinaire, en variant la quantité du charbon de bois à ajouter.

Un mélange de nitrobenzine et d'acide nitrique, de la composition indiquée plus haut, détone avec une grande violence lorsqu'il est enflammé au moyen d'une fusée fulminante.

La nitrobenzine se dissout abondamment dans l'acide nitrique et elle est précipitée de nouveau lorsque la solution est étendue d'eau jusqu'à ce que son poids spécifique devienne égal à 1.42. Pendant qu'on mêle ensemble les deux substances, il se dégage d'abord un peu de chaleur; c'est pourquoi l'opération sur de grandes quantités exige l'emploi d'appareils réfrigérants.

Dans un mélange de 25 centimètres cubes, j'ai vu le thermomètre monter à 50° centigrades. Avec de la dinitrobenzine, la température probablement baisserait. Le mélange a l'aspect de l'acide nitrique, bien qu'une addition de 28 pour 100 de nitrobenzine semble rendre cet acide moins volatil et moins hygroscopique. Mélangé avec de la terre d'infusoires, il brûle avec une flamme pâle, comme celle de la dynamite, mais moins vive. Pendant la combustion, il n'a pas été observé d'indice de pouvoir explosif. Il est très-difficile de le faire détoner par percussion; c'est ce que j'ai trouvé en plaçant dans ce but, sur une enclume, de petites boules de ce mélange enfoncées dans du sulfure d'étain.

Le fulmi-coton et la dynamite de Nobel, traités de la même manière, détonaient par un choc beaucoup plus faible.

L'explosion de 35 grammes du mélange liquide renfermé dans une bouteille de verre, placée sur une plaque de fer forgé de $6^{mm}.5$ d'épaisseur, fit une profonde déchirure avec des bords déchiquetés; l'explosion d'un carreau de coton-poudre pesant également 35 grammes produisit, sur un autre point de la même plaque de fer, une déchirure moins profonde et sans bords déchiquetés.

Des quantités égales (35 grammes) de mélange de nitrobenzine, de fulmi coton et de nitroglycérine, que l'on a fait détoner sur des planches de sapin de $7^c.6$ d'épaisseur, ont produit des effets presque identiques; le bois a été transpercé et mis en éclats. Il est fort à regretter qu'il n'existe pas encore jusqu'à présent de méthode sûre pour mesurer et comparer la force des corps détonants qui font explosion.

Les considérations suivantes m'ont conduit à admettre que mes corps explosifs acides dépassent en force tous les autres corps connus jusqu'à présent et appartenant à cette classe.

Dans la préparation de nitrobenzine, 5 équivalents d'oxygène doivent être considérés comme non disponibles pour la combustion, ou comme déjà combinés à l'état d'eau avec l'hydrogène de l'acide azotique; dans la nitroglycérine, nous pouvons compter comme non comburants 3 équivalents d'oxygène, notamment ceux qui proviennent de la glycérine (alcool triatomique); donc, dans la nitrobenzine, il reste pour la combustion 52.97 pour 100 d'oxygène, et, dans la nitroglycérine, seulement 42.3 pour 100, qui, par suite de l'insuffisance de combustible, peuvent être estimés comme se réduisant à 38.77 pour 100. Comme le travail

de la chaleur développée par un phénomène de combustion et la quantité d'oxygène utilisé à cet effet sont entre eux dans une dépendance mutuelle, je suis peut-être fondé à considérer les nombres rapportés ci-dessus comme la mesure, grossière encore, si l'on veut, de la force des deux moyens d'explosion dont il est question.

En conséquence, je dirai que la force de la nitroglycérine est à celle du mélange de nitrobenzine comme : 38.77 : 52.97,

ou comme : 100 : 136.6.

En prenant 1 équivalent ou 2 poids de dinitrobenzine, et 4 équivalents ou 3 poids d'acide nitrique, la quantité d'oxygène du mélange disponible pour la combustion s'élève à 53.3 pour 100.

Quant à la manière dont se comporte cette préparation et les autres, lorsque, leurs éléments étant réunis, on les conserve pendant un temps plus ou moins long, je ne saurais le dire, vu que les expériences que j'ai faites avec elles ont toujours été exécutées immédiatement après leur production.

Leur pouvoir explosif semble se détruire par l'addition d'une petite quantité d'eau. Du moins, je n'ai pu réussir à faire détoner, dans les conditions précédentes, le mélange de nitrobenzine, chaque fois que l'acide azotique employé pour sa préparation contenait moins de 25 pour 100 d'acide monohydraté. Peut-être, en enfermant la charge dans un espace étroit et en employant une forte capsule, pourrait-on étendre davantage l'acide.

Cette disparition du pouvoir explosif peut s'expliquer par la chaleur spécifique et latente considérable de l'eau qui absorbe la chaleur développée au premier instant par la détonation de la capsule. Je ne puis du moins ne pas remarquer la relation de cette nature qui existe entre la merveilleuse énergie explosive du fulminate de mercure et ce fait que la chaleur spécifique du mercure est 30 fois moindre que celle de l'eau.

En ajoutant graduellement à des mélanges explosifs gazeux des gaz incombustibles, Bunsen (1) a observé qu'à une certaine limite, très-étroite, le pouvoir explosif ou l'inflammabilité de ces mélanges disparaissait subitement.

L'*acide picrique* est, en parties équivalentes, facilement soluble dans l'acide azotique (58.3 parties dans 41.7 parties d'acide azotique). Pendant que la solution s'opère, la température s'abaisse, ainsi qu'on l'a déjà dit plus haut, au point de congeler dans quelques instants le verre dans lequel on prépare le mélange. Comme le mélange précédent, celui-ci détone avec une grande violence lorsqu'on l'enflamme au moyen d'une capsule fuiminante.

En défalquant la sixième partie de l'oxygène de l'acide azotique et celui qui provient de l'acide phénique, il en reste encore 50.92 pour 100 capables d'agir dans la combustion.

Ajoutons ici cette remarque que l'acide picrique contient à lui seul une quantité d'oxygène suffisante pour former, sans le secours d'aucun agent oxydant, une substance explosive énergique, lorsqu'elle est enflammée par un fulminant.

L'explosion de cette substance a lieu presque sans aucune fumée.

Comme preuve de la chaleur intense développée par la combustion de ces mélanges, je citerai le fait suivant :

L'enveloppe en laiton d'une cartouche, comprimée sur la machine, ayant 4°.8 de longueur, 1°.3 de diamètre, et pesant 11^{gr}.4, fut remplie avec 0^{gr}.65 de poudre de chasse et 1^{gr}.3 de sable qui avait été humecté avec la solution d'acide picrique dans l'acide azotique (pesant environ 0^{gr}.65) ; le remplissage était fait de manière que le sable se trouvât superposé à la poudre. La cartouche, pourvue d'une balle, fut introduite aussitôt dans le canon froid d'un fusil de Martini-Henri, rayé et se chargeant par la culasse, et on fit feu.

En retirant l'enveloppe de cette cartouche, on vit que sa moitié supérieure était complétement déformée ; le métal avait été fondu, et les grains de sable restés dans la cartouche étaient collés ensemble comme du sable qui a été frappé par la foudre.

Il est clair qu'au lieu des deux substances qu'on vient de mentionner, on pourrait en employer un grand nombre d'autres.

Bien que, pour la plus grande intimité du mélange, il soit préférable qu'il y ait dissolution

(1) *Méthodes gazométriques*, p. 258.

parfaite, cette condition cependant n'est pas indispensable, car j'ai pu obtenir une préparation détonante en ajoutant, dans le degré de concentration précédemment indiqué,

17.4	parties de naphtaline à environ
82.6	— d'acide nitrique.
100.0	

Le mélange ainsi formé a une consistance semi-liquide due à ce qu'il tient en suspension un précipité de cristaux microscopiques.

La même raison qui m'a fait préférer la nitrobenzine à la benzine m'indique aussi l'emploi de composés partiellement oxydés de la classe des *alcools* et des *acides gras*.

Je regrette de ne pouvoir sur ce point communiquer de résultats d'expérience sûrs.

Une préparation détonante faite avec de l'acide acétique et de l'acide nitrique devrait être formée de :

Acide acétique $C^2H^4O^2$	37.3
Acide nitrique $1\,^3/_5\,(HAzO^3)$	62.7
	100.0

Composition élémentaire avant l'explosion.		Composition probable après l'explosion.	
C	14.92	CO^2	54.84
H	3.47	H^2O	31.23
Az	13.93	Az	13.93
O	67.68		100.00
	100.00		

Si un mélange d'acide acétique et d'acide nitrique n'était pas détonant, cela constituerait une preuve intéressante en faveur de l'importance de l'arrangement des molécules dans les combinaisons explosives. Je rappellerai à ce sujet que le peroxyde d'acétyle de Brodie (1) est un des corps détonants les plus énergiques que l'on connaisse.

La composition de l'acide acétique et du peroxyde d'acétyle, et la grande analogie qu'ils ont entre eux (2), font présumer que le mélange mécanique d'oxygène comburant communiquera à l'acide acétique les propriétés explosives de son radical suroxydé.

Le choix des agents d'oxydation est beaucoup plus limité que celui des matières combustibles, surtout lorsqu'on veut obtenir la gazéification complète de la combinaison.

Parmi ces corps, le premier qui doit fixer notre attention, c'est le nitrate d'ammonium $(AzH^4.AzO^5)$; sa composition étant :

Az	35	correspondant à	Az	35
H	5	—	à H^2O	45
O	60	—	à O	20
	100			100

Il est à regretter que cette substance soit hygrométrique. Sans cet inconvénient, elle aurait pu être employée pour être ajoutée au nitrate de potasse ou pour le remplacer, dans la fabrication de la poudre ordinaire (poudre noire). On pourrait lever la difficulté par l'emploi de cartouches imperméables et l'introduction dans le mélange, comme combustible, d'un hydrocarbure non volatil, pour les 20 pour 100 d'oxygène qui ne sont pas employés par l'hydrogène de l'ammonium pour la combustion.

J'ai trouvé que l'addition de nitrate d'ammonium à la poudre de chasse augmente de la manière suivante la vitesse initiale des projectiles :

---

(1) *Philosophical Transactions*, 1863.

(2)

Acide acétique $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$.		Peroxyde d'acétyle $\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O^2$.	
C	40.0	C	40.7
H	6.6	H	5.0
O	53.4	O	54.3
	100.0		100.0

Poids de la poudre.	Poids du nitrate d'ammonium ajouté.	Poids du projectile.	Vitesse initiale par seconde.
—	—	—	—
$4^{gr}.92$	.....	$31^{gr}.49$	410 mètres.
$3^{gr}.69$	$1^{gr}.23$ (*a*)	$31^{gr}.49$	$431^{m}.5$
$2^{gr}.46$	$2^{gr}.46$ (*b*)	$31^{gr}.49$	$452^{m}.2$

(*a*) Était composé de 100 AzH^4AzO^3 et 7.5.

(*b*) — de 80 — et 15.0 charbon de bois de cornouiller sanguin rouge (*cornus sanguinea*, L.).

La poudre ammoniacale avait été (avant le remplissage de la cartouche) soigneusement mêlée avec la poudre de chasse ; une petite partie de cette dernière fut réservée pour être répandue autour de la capsule de percussion. La vitesse des projectiles était mesurée au moyen du chronographe de Le Boulengé (1).

En employant le *nitrate d'urée* (mélangé de nitrate de potasse) à la place du nitrate d'ammoniaque qui lui est analogue, je n'ai pas observé d'augmentation de vitesse. Je rappelle que le nitrate d'urée ne renferme pas d'eau de cristallisation, qu'il est très stable et non hygrométrique.

La *nitroglycérine* peut également être considérée comme un agent d'oxydation produisant la gazéification complète du combustible. Comme elle contient un excès d'oxygène, 3.52 pour 100, on a conseillé (2) d'utiliser cet oxygène en ajoutant une quantité équivalente de combustible. Ainsi, pour se décomposer en Az, H^2O et CO^2,

100 parties de nitroglycérine exigent 1.156 de naphtaline, ou :
100 — — — 8.03 d'acide picrique ;

ou encore :

100 parties de nitroglycérine exigent 14.09 de naphtaline, ou :
100 — — — 706.16 d'acide picrique,
14.16 — — — 100 —

pour se décomposer en Az, H^2O et CO.

Comme il faut éviter avec le plus grand soin qu'il ne reste pas d'acide dans la nitroglycérine, parce qu'un tel reste paraît être la cause d'explosions dangereuses et qu'on ne peut prévoir, l'addition d'une base organique, telle que l'aniline, par exemple, qui est très-soluble dans la nitroglycérine, aurait pour double effet de neutraliser toute trace d'acide qui pourrait se former par suite de décomposition lente et de brûler l'excès d'oxygène de la nitroglycérine.

Laissons maintenant l'expérience ayant pour but la gazéification complète des mélanges détonants, et revenons à celles des matières explosives qui se rapprochent de la poudre à tirer ordinaire en ce que les agents qui constituent leurs éléments oxydants sont des sels de bases non volatiles.

Parmi ces corps, considérons d'abord le *chlorate de potasse*. Ce sel forme des combinaisons explosives avec presque toutes les matières organiques.

Pour ma part, au moins, j'en ai fait l'expérience en soumettant de petites quantités de ces mélanges au choc entre deux fers.

Comme l'opération de mélanger le chlorate de potassium avec des corps combustibles, — du moins avec ceux qui sont solides, — est très-dangereuse, j'ai employé, pour éviter le frottement, *des liquides combustibles qui, mis en contact avec des pains ou fragments poreux de chlorate de potassium, en sont absorbés tranquillement et sans présenter aucun danger.*

Ces morceaux de sel, de la forme de dés ou de pains, s'obtiennent en comprimant dans des moules de la poudre de ce sel légèrement humectée d'eau. Après la dessiccation, ils possèdent la cohésion du sucre en pains ; le degré de leur porosité dépend de la finesse de la poudre et de l'intensité de la pression à laquelle elle a été soumise dans les formes. On règle ces deux propriétés d'après la quantité du combustible liquide qu'on veut faire incorporer dans le sel.

Lorsque je faisais agir sur ces pains la détonation de $0^{gr}.65$ de fulminate de mercure, ils

(1) Cet instrument a été décrit dans le Journal de Dingler, t. CLXXIX, p. 30.

(2) Sprengel. Brevet anglais du 5 octobre 1871, n° 2642 ; et Berthelot, Sur la force de la poudre et des matières explosives, dans les *Annales de physique et de chimie*, 1871, t. XXIII, p. 265.

ne faisaient explosion que si le liquide absorbé par le sel contenait une certaine dose de soufre ou de combinaison nitrée.

Ainsi, par exemple, ils détonaient :

Très-fortement	avec addition	de sulfure de carbone.
Très-fortement	—	— de nitrobenzine,
Fortement	—	— de $^1/_2$ benzine et $^1/_2$ sulfure de carbone,
Fortement	—	— de carbone saturé de naphtaline,
Très-bien	—	d'acide phénique en solution dans du sulfure de carbone,
Bien	—	de $^3/_4$ de pétrole et $^1/_4$ de sulfure de carbone,
Mal	—	de pétrole saturé de soufre,
Mal	—	de benzine saturée de soufre.

Le mélange avec de la benzine seule (sans soufre) ne détonait pas.

Le soufre paraît être peu soluble dans les hydrocarbures; il y a cependant des exceptions, et, parmi celles-là, se trouve la naphtaline, dans laquelle il se dissout plus facilement.

Si la décomposition du mélange du sulfure de carbone avait lieu d'après l'équation :

$$2(KClO^3) + CS^2 = 2KCl + CO^2 + 2SO^2,$$

100 parties de chlorate de potassium exigeraient 31 parties de sulfure de carbone. J'ai observé cependant que mes résultats étaient meilleurs avec une quantité plus petite de ce liquide (de 15 à 20 parties CS^2), parce qu'il se formait de l'acide sulfurique.

Employé pour faire sauter des blocs de granit, ce mélange s'est montré environ quatre fois plus efficace que la poudre ordinaire (poudre noire).

Bien que le mélange de benzine seule (sans soufre) ne fasse pas explosion dans les conditions indiquées, l'analogie qui existe entre le choc et la détonation permet de supposer que toutes les substances qui sont explosives par le choc peuvent le devenir aussi par la détonation, si celle-ci est assez forte. Et en effet, *en entourant la capsule de percussion d'une enveloppe de fulmi-coton, j'aio btenu, par la détonation ainsi renforcée de cette capsule, des explosions très-satisfaisantes avec des mélanges de chlorate de potassium qui ne contenait ni soufre ni combinaison nitrée.* Ces mélanges, employés sous la forme de pains de 80 grammes, faisaient explosion avec une grande énérgie, lorsque, après les avoir placés sur un support, je les soumettais à la détonation de 15.8 et 7 grammes de coton-poudre.

L'importance pratique de ce fait est évidente.

C'est à Abel (1) que nous devons ce fait intéressant que, dans la transmission d'une explosion, la quantité de l'agent de détonation n'est pas la seule importante, mais que sa qualité, c'est-à-dire sa composition chimique, y joue aussi un grand rôle. Les expériences futures démontreront que, par l'emplacement dans un espace clos, joint à la quantité et à la qualité du détonateur, on peut obtenir l'explosion de mélanges qui, aujourd'hui, passent pour non explosifs.

La réaction qui a lieu entre le chlorate de potassium peut, dans sa forme la plus simple, être représentée de la manière suivante :

	Composition avant l'explosion.				Composition présumée après l'explosion.			
	$5KClO^3$	+	C^6H^6	=	$5KCl$	+	$6CO^2$	+ $3H^2O$
Poids moléculaires.	613	+	78	=	373	+	264	+ 54
	88.71	+	11.29	=	53.98	+	38.21	+ 7.81
	100				53.98 fixe.		46.02 gazeux.	

Je ne remarquais aucune tendance à détoner lorsque les pains, imprégnés de liquide combustible, étaient simplement enflammés.

Comme les mélanges acides, ces mélanges de chlorate de potassium admettent de nombreuses modifications.

Le chlorate de potassium peut, en partie (et peut-être en totalité), être remplacé par le nitrate de potassium ou le nitrate de sodium. Au lieu des hydrocarbures mentionnés, on en

(1) *Philosophical Transactions*, 1869, t. CLIX.

peut employer de non volatils; on peut aussi faire usage des graisses, bitumes, résines et autres hydrocarbures fixes, dont le point de fusion est si bas que l'on peut pratiquement en imbiber les pains des sels oxydants, lorsqu'ils sont à l'état fondu. Comme l'affinité du carbone pour l'oxygène est différente suivant qu'il est à l'état de charbon de bois, de graphite ou de diamant, on pourra ici aussi diminuer la tendance à l'explosion propre aux mélanges préparés avec le chlorate de potassium, en employant un hydrocarbure *difficilement* inflammable.

En terminant ces recherches préliminaires, je voudrais encore, au point de vue pratique, ajouter quelques remarques relatives au sujet que je viens de traiter.

On peut évidemment faire des objections à l'emploi de quelques-unes des matières explosives dont il a été question. Les mélanges détonants acides sont hygrométriques et difficiles à manier par suite des propriétés caustiques de l'acide azotique. Il n'est également pas facile de trouver une matière convenable pour la préparation des cartouches pour recevoir ces mélanges. Nous avons le choix entre le verre, la pierre, le fer, et (pour l'emploi de ces mélanges sous la forme de dynamite) peut-être le papier.

Il reste cependant à examiner si ces inconvénients ne sont pas balancés par les avantages résultant de l'emploi des mélanges acides. Pour le prix, l'efficacité, la sécurité, elles se placent avantageusement à côté des matières explosives connues jusqu'à présent. Les substances oxydantes qui s'emploient sous forme de pains ou de *granules* sont, après l'imbibition avec des liqueurs oléagineuses, à l'abri de l'action précaire de l'eau.

Il faut remarquer que les neuf dixièmes seulement des matières explosives connues sont employés pour les travaux de mines, et que, pour ces derniers, les précieuses qualités de la poudre à tirer ne sont pas nécessaires. Pour ces travaux, on a besoin (à quelques exceptions près) d'une force très-grande et en même temps très-peu coûteuse. C'est pourquoi je crois à l'avenir des nouvelles matières explosives dont il a été question dans ce qui précède.

Les progrès considérables qu'a faits la fabrication du chlore, dans ces dernières années, permettent d'espérer une réduction de prix pour les sels de l'acide chlorique, et l'acide azotique doit toujours être moins cher que les composés nitrés.

Enfin, et cela ne devrait pas être le moindre avantage des nouveaux corps explosifs, pour éviter le danger de leur explosion spontanée pendant leur fabrication, leur conservation et leur transport, *on peut tenir l'élément oxydant séparé de l'élément combustible jusqu'au moment où l'on veut que leur combinaison chimique ait lieu.* Je sais bien que cette manière de procéder a déjà été essayée et qu'elle a été abandonnée comme peu pratique; mais les substances qu'on employait alors étaient solides, les oxydantes aussi bien que celles qui servaient de combustible. Aujourd'hui, au contraire, ces agents sont ou liquides tous deux, ou l'un est liquide et l'autre solide; leur mélange est donc beaucoup plus facile à opérer.

Je me crois d'autant plus fondé à ajouter une grande importance à ce point, que c'est, selon moi, l'unique moyen de pouvoir exécuter en toute sécurité les opérations exigées pour la préparation de ces dangereuses matières.

Changement spontané dans les propriétés de l'essence de vanille.

Les journaux scientifiques ont beaucoup parlé, il y a quelque temps, des propriétés vénéneuses des gousses de vanille. Ce parfum se trouve sous deux formes : d'abord, la poudre de la gousse elle-même, puis l'extrait alcoolique. Le docteur Olivier pense qu'à l'état frais ni l'un ni l'autre ne sont nuisibles, mais qu'en vieillissant, l'extrait acquiert des propriétés délétères. Cette altération est vraisemblablement une oxydation, qui prend naissance par l'exposition au contact de l'air C'est donc une bonne précaution de bien boucher les bouteilles qui contiennent l'essence de vanille. Schroff pense que le changement est dû à l'huile de cachou que la fraude emploie souvent pour mélanger à la vanille. Les extraits de vanille à bas prix que l'on trouve dans le commerce sont faits avec la fève de Tonka, que l'on emploie quelquefois pour parfumer le tabac à priser, et dont le prix est comparativement peu élevé. Toutefois, rien ne prouve jusqu'à présent que cette fève jouisse de propriétés délétères.

LA PHILOSOPHIE NATURELLE EN ANGLETERRE ET EN FRANCE.

> Petet autem novum quoque consilium non ab rebus latentibus, istæ enim dubiæ et incertæ sunt, sed ab iis quæ explorari possunt, id est evidentibus causis.
> (A. C. Cels. *Medic.* Lib. I. *Proem.*)

Il en est de la science comme de la politique : dans le domaine scientifique, les conservateurs l'emportent aussi par le nombre sur les progressistes, et les radicaux ne représentent qu'une infime minorité. Cette disproportion, sensible surtout dans le pays où l'administration est souveraine, c'est-à-dire dans le nôtre, en France, ne doit pas étonner les philosophes ; mais elle ne saurait les réjouir; car, si l'on compare l'État, avec son omnipotence et son ubiquité, à un arbre immense dont les racines absorbent tout le suc de la nation, il est permis d'affirmer que quiconque travaille à son ombre et se nourrit de ses fruits (il n'est ici question que des travailleurs de l'esprit qui reçoivent leur salaire du budget) ressemble plus ou moins au mâtin du fabuliste, animal superbe, au poil brillant et poli, et portant au cou les marques du collier.

Nous avons la science officielle, la religion officielle, l'instruction officielle, en autres termes une science, une religion, une instruction qui sont celles de la majorité : ajoutez la force armée, au service de l'ordre et de la discipline; la magistrature, interprétant les arrêts de la déesse qui porte un bandeau sur les yeux et un glaive à la main ; et vous aurez les cinq classes de l'État (voyez les cinq classes de l'Institut de France) formant le corps formidable du mandarinat français, selon l'expression d'un économiste contemporain. Réfléchissez un peu, ami lecteur, aux combinaisons profondes de cette mécanique chinoise, aux conditions d'existence de cette quintuple hiérarchie, aux effets indéfinis de cette organisation gallo-romaine ; évoquez les ombres du grand Napoléon, de Cuvier l'orthodoxe, de Guizot l'infaillible, et vous ne tarderez pas à comprendre l'étiologie et la pathogénie, comme disent les médecins, de cette maladie chronique, que nous nommerons l'*aléthophobie*, en français la peur de la vérité, maladie dont le principal symptôme est l'hypocrisie.

En Angleterre, la tradition est puissante, le respect du passé tenace, la fidélité aux souvenirs inébranlable ; mais l'esprit solide et pratique de la race anglo-saxonne n'aime point les fictions, n'est point enclin au fétichisme ; ennemi des abstractions creuses, il ne se paie pas de phrases pompeuses et de vaines formules ; la superstition et les préjugés ont peu de prise sur des intelligences qui s'appliquent essentiellement à saisir la réalité. Avec ces dispositions mentales, on n'a rien à craindre de l'amour de l'autorité ; en effet, pour des esprits émancipés, l'autorité souveraine, c'est la vérité.

Il ne faut pas chercher ailleurs l'incontestable supériorité des philosophes et des savants du Royaume-Uni de la Grande-Bretagne. C'est encore moins par leur aptitude à spéculer dans le domaine de la nature et de la pensée, que par l'émancipation, la liberté, l'indépendance et la franchise qui distinguent leurs spéculations, qu'ils sont, chez les modernes, les fondateurs et les maîtres de la philosophie naturelle. N'oublions pas que c'est en Angleterre, ou par la doctrine anglaise, que se sont formées les plus fortes têtes de notre XVIIIe siècle. Les encyclopédistes, qui ont tant démoli, déblayé, assaini, pour nous préparer le terrain, ne se doutaient pas apparemment que nous verrions la restauration des vieilles idoles et, entre autres, de la prétendue philosophie cartésienne. Ils ne prévoyaient pas le fâcheux retour de cet esprit de routine, qui assimile les nations aux machines et qui, à la longue, produit une sorte d'anesthésie des viscères supérieurs, le cœur et le cerveau.

Il n'est pas indispensable d'étendre ces considérations, que nous a inspirées la lecture de deux discours prononcés à quelques jours d'intervalle, l'un à Belfast (Irlande) par le président de l'Association britannique pour l'avancement des sciences ; l'autre à Lille Nord) par le président de l'Association française du même nom. Il nous suffira d'avoir indiqué les conditions différentes de l'atmosphère sociale dans les deux pays pour que le lecteur se persuade

que la supériorité dans le domaine scientifique ne dépend pas seulement des hommes, mais encore des institutions et des mœurs. Ce n'est pas un parallèle que nous prétendons faire, ni même une comparaison, mais une démonstration. Le lecteur jugera lui-même, en comparant les deux discours, et il verra bien s'il n'y a pas lieu à discuter cet axiome, que la science n'a point de nationalité ; ce qui peut être vrai de la science considérée en soi, d'une manière absolue, mais non de la science représentée par les savants.

Le discours de M. Tyndall embrasse l'histoire de la science ; c'est à la fois une revue des recherches et des efforts de l'esprit humain, une appréciation des principes et des méthodes scientifiques, et un exposé de doctrines, c'est-à-dire un *credo*, une profession de foi.

La science, née de la curiosité, commence avec l'incrédulité ; car il ne faut pas tenir compte de cet anthropomorphisme qui, faisant autant de divinités qu'il y avait de phénomènes inexplicables, se confondait avec la mythologie. En ce temps-là aussi, pour être sage, il fallait commencer par craindre les dieux. Euripide a remarqué que les hommes les plus pieux sont aussi les plus ignorants, l'ignorance entretenant la peur, mère de la superstition. Et M. Tyndall, avec une pénétration qui fait défaut à bien des érudits, rend pleine justice à l'indépendance et au courage des premiers philosophes naturalistes qui pensaient, comme lui-même, que les lois de la nature pouvant seules expliquer les phénomènes naturels, il n'y a place dans la science ni pour le hasard, ni pour la divinité.

Un naturaliste célèbre, feu le professeur Fée, nous disait, quelques mois avant sa mort, que la Providence ne saurait intervenir dans les faits de l'histoire naturelle, et qu'il s'étonnait toujours qu'on l'y eût introduite.

La spéculation est de sa nature impatiente. La doctrine des éléments constituants de l'univers fraya le chemin à la théorie plus générale et à la fois plus analytique des atomes ; la matière fut par la pensée réduite en miettes, et Démocrite, élargissant la conception de son maître Leucippe, fonda la doctrine des infiniment petits, laquelle ne s'arrête pas à la forme et va jusqu'à la substance.

M. Tyndall n'avait pas besoin d'invoquer le témoignage de Bacon, ce grand charlatan de la philosophie naturelle, pour rendre hommage à Démocrite, proclamé par Aristote le premier des philosophes naturalistes, et de qui un ancien a dit qu'il connaissait toutes choses, *universæ naturæ vir prudens*. Toute l'antiquité est unanime à reconnaître l'originalité profonde de cet investigateur hardi dont Épicure n'était qu'une émanation. Les métaphores de Bacon ne prouvent rien et ne valent pas mieux que ses diatribes insolentes contre Aristote, Hippocrate, Celse et les plus avancés des anciens, qu'il a dénigrés à plaisir après les avoir pillés ; car, on ne saurait trop le répéter bien haut, cet homme vil, dont la vie politique fut infâme, était un voleur d'idées, un plagiaire. Du reste, M. Tyndall, servi encore cette fois par sa clairvoyance, a parfaitement vu que ce n'est point à Platon et Aristote qu'il faut imputer l'éclipse de la doctrine des atomes, mais aux Barbares qui, d'accord avec les théologiens, prirent possession de l'empire romain et ouvrirent l'ère maudite du moyen âge.

Démocrite est le chef de file de cette cohorte que M. Tyndall admire et que nous admirons avec lui, car c'est par elle que la libre recherche a, malgré tous les obstacles, fondé la science indépendante. La philosophie de Démocrite se réduisait en somme à ces quelques principes : Rien ne vient de rien ; rien de ce qui est ne se perd :

..... gigni
De nihilo nihilum, in nihilum nil posse reverti.
(Perse.)

Tout se transforme par les combinaisons diverses des molécules ; point d'effet sans cause ; il n'y a de réel que les atomes et le vide : en autres termes, la matière et l'espace dans lequel se passent les phénomènes physiques. Les mondes résultent des tourbillons des atomes mis en mouvement ; par conséquent, toutes choses se forment par des combinaisons atomiques ; tous les phénomènes, quels qu'ils soient, ont pour origine les atomes, qui se combinent d'après des lois mécaniques.

Point de dualité dans ce système un et simple, où la transformation incessante remplace les entités connues sous les noms de *force, vie, âme*, connues de nom seulement, et qui ne

représentent que des abstractions d'école. Ce grand naturaliste, cet anatomiste curieux, cet investigateur pénétrant, avait deviné l'unité des connaissances, dont quelques-unes seulement commençaient à se dégager de ce chaos qui s'appelait alors l'*étude de la nature.*

Empédocle mérite de prendre rang après Démocrite, à cause d'une vue profonde qui lui révéla le grand principe de l'affinité, suivant lequel rien ne croît, ne vit et ne prospère qu'en étant en harmonie avec le milieu. La science expérimentale et libre démontre aujourd'hui la réalité, la vérité de cette conjecture. Le gland a germé, le chêne a grandi, et le poëte-philosophe, le prédécesseur et le modèle de Lucrèce, peut passer pour avoir ébauché une doctrine qui étend déjà son influence sur toutes les branches de l'histoire naturelle. C'est ainsi qu'à l'origine des connaissances le génie clairvoyant a comme la révélation de la science positive.

Épicure fut en quelque sorte l'apôtre de Démocrite; il tira les conséquences pratiques de la physique des atomes et enseigna la morale, en essayant d'affranchir les hommes de la superstition et de la peur de la mort. La morale d'Épicure, pour les esprits réfléchis, est bien supérieure à celle de Socrate. Ce dernier, qui dédaignait les conceptions et les spéculations des philosophes-naturalistes comme inutiles au moraliste, fut sans doute brave devant la mort, mais il était maîtrisé par la crainte des dieux, et, par respect pour la religion officielle, il paya tribut à la superstition. Ses apologistes nous le représentent comme un homme très-exact à remplir ses devoirs religieux, à suivre les cérémonies du culte, en observateur zélé de la liturgie nationale. Aussi fit-il de beaux discours avant sa mort, parlant de ce qu'il ne savait pas (Voyez le *Phédon,* livre obscur, ennuyeux et très faible en dehors de la partie dramatique); tandis qu'Épicure, qui n'avait rien à envier à la sagesse de Socrate (mêlée de nombreuses hallucinations), s'éteignit en paix, avec la sérénité d'un esprit qui ne craint ni n'espère et d'une conscience pure. Ce qu'on a décoré du nom de *morale indépendante* n'est au fond que la morale désintéressée, c'est-à-dire celle qui, sans s'inquiéter de l'Enfer et du Purgatoire, peut se passer des récompenses du Paradis. Virgile, qui s'est complu à décrire le Tartare et les Champs-Élysées, a rendu hommage à ce courage si rare en tout temps, qui fait mépriser les sornettes de l'autre monde :

> Felix qui potuit rerum cognoscere causas,
> Atque metus omnes et inexorabile fatum
> Subjecit pedibus, strepitumque Acherontis avari.
>
> (*Georg.*, II, 490-492);

mais lui-même, poëte officiel, il a travaillé, avec le sceptique Horace, à la restauration du culte, tant décrié par le prudent et timide Cicéron (Voyez Montesquieu, *Dissertation sur la politique des Romains dans la religion*). Il est curieux de voir un poëte de cour, pensionné par Auguste et versifiant sur commande, s'incliner devant la force d'esprit et la fierté d'âme de Lucrèce, le disciple et le continuateur d'Épicure.

A quoi Lucrèce fait-il servir la théorie physique des atomes? A l'établissement de la morale sur les fondations solides de la nécessité et des lois naturelles. Qu'on ne s'y trompe pas, ce grand poëte était doublé d'un profond moraliste. L'homme, selon lui, doit puiser toute sa force, tout son courage, dans la contemplation et la connaissance du concret, du réel, de ce qui est; ce ne sont pas, dit-il, les rayons du soleil qui doivent éclairer les esprits, mais l'étude et la science de la nature, *sed naturæ species ratioque.* Poussant jusqu'aux dernières conséquences la doctrine dont il se fit l'interprète, il découvrit l'ordre, l'organisation et l'harmonie jusque dans le monde inorganique, et il introduisit dans la physique générale (théorie cosmologique ou système de l'univers) la triple loi de l'adaptation, de l'accommodation et de la sélection, que les naturalistes émancipés de l'école moderne essayent d'introduire, non sans difficultés, dans le système du monde organique. Ce poëte incomparable avait deviné l'unité de la science. Il est douteux que Lucrèce ait été bien compris en France, si l'on excepte Gassendi et son école et les encyclopédistes (Voyez la belle traduction de Lagrange). Encore de nos jours, un humaniste entre à l'Académie des sciences morales et politiques avec un volume sur Lucrèce, exactement comme le cardinal de Polignac entrait à l'Académie fançaise avec son *Anti-Lucrèce* (en vers latins)! La coupole de l'Institut est étroite et insuffisamment éclairée. Parlez-nous de la science à ciel ouvert, de celle qui ne craint ni le grand air, ni la pleine

lumière, de la liberté de penser tout haut, de la franchise sans ambition et sans peur, de la conscience libre de toute espèce de joug, surveillant et contrôlant la gymnastique intellectuelle, *mente vigenti*, comme il dit en sa langue forte et précise, ce poëte-philosophe, compris et admiré de M. Tyndall avec une pénétration et une sincérité qui nous ont ravi.

Comme la sincérité est toujours de mise, et qu'elle est d'ailleurs un besoin pour ceux qui ne savent ni plier ni se taire, nous en userons sincèrement avec M. Tyndall. Son esprit droit et lumineux a encore une fois dévié, dans cette revue des efforts de l'intelligence humaine dans la recherche du vrai, pour s'être fié aux observations superficielles et aux jugements tranchants de Bacon.

Qu'un philosophe naturaliste sacrifie Socrate et Platon, il le peut sans blesser la justice, car ces deux noms ne comptent pas dans la science positive. Encore faudrait-il, en les excluant, faire une différence entre le disciple et le maître, car celui-ci posait les questions sans les résoudre, et avouait son ignorance avec une modestie dont il ne faut pas être dupe; — l'ironie et le scepticisme dominent, en effet, dans la dialectique de Socrate, — tandis qu'avec tout son esprit de finesse et de subtilité, et malgré son génie dramatique et comique, Platon est un docteur, un prédicateur, moitié prêtre, moitié sophiste : de lui est né tout le mysticisme Alexandrin, et cette métaphysique raffinée, qui troubla et déforma tant de cerveaux puissants, détournés de la réalité par la poursuite chimérique des abstractions et de l'absolu.

Euclide, Hipparque, Archimède, relèvent de Pythagore, et M. Tyndall l'a très-bien vu, mais il n'a pas vu, à notre grand regret, que le véritable promoteur de la science des êtres organisés et vivants, science qui fut poussée si loin par les Alexandrins, est celui-là même contre lequel Bacon s'est le plus acharné, parce que c'est aussi celui qu'il a le plus dépouillé : Aristote; non pas l'Aristote du moyen âge, travesti par les Arabes et affublé d'un costume scolastique par les sophistes de ce temps-là; mais le vrai, le grand, l'incomparable génie qui, sans parler de ses conquêtes dans les domaines divers de la logique, de la dialectique, de la poétique, de la rhétorique, de la politique, a fondé, sans métaphore, l'anatomie comparée, l'anatomie générale, la zoologie et la botanique; intelligence vaste et méthodique, patiente et profonde, aussi propre à l'observation qu'à la généralisation. C'est par lui que l'expérience et l'induction sont définitivement entrées dans la science. Les méthodes éternelles de l'investigation scientifique sont les filles légitimes de cet homme rare qui semblait né pour dresser l'inventaire des trésors de la nature et pour dicter les lois de la philosophie naturelle.

Il est injuste, à tous les points de vue, de classer Aristote parmi les réactionnaires de la science, et de le rendre responsable de l'immobilité à laquelle le dogme théologique, servi par les circonstances, condamna l'esprit humain pendant des siècles. Que nous importe la scholastique et ses folies? Un autre, allant plus loin que M. Tyndall, n'a-t-il pas soutenu qu'Aristote était un mystique? Le mysticisme d'Aristote! En vérité, l'appréciation est étrange, et Bacon lui-même, malgré son impudence, ne s'est pas avisé d'un paradoxe aussi saugrenu. Le fait est, et nous l'avons soutenu, en quittant les bancs de l'école, au risque d'encourir la malédiction et l'excommunication des docteurs orthodoxes de Montpellier, le fait est que l'histoire de la science se divise en deux grandes périodes : avant le christianisme, après le christianisme. La seconde a été close le jour où la Renaissance (la Réforme c'est autre chose) a ramené les traditions des temps anciens et d'une civilisation qui, avec toutes ses imperfections, eut cet avantage inestimable de ne pas subir le joug d'un dogme théologique. Il ne faudrait pas s'oublier jusqu'à confondre Aristote avec saint Thomas-d'Aquin.

Quant à comparer Aristote à Goethe, c'est vraiment un excès d'honneur pour ce dernier. Goethe, malgré quelques recherches en histoire naturelle, n'était pas un savant; et tout Allemand qu'il était, il n'eût jamais écrit le *Traité de l'âme*, qui est le premier grand essai d'une physiologie générale et supérieure. Stahl y a puisé à pleines mains pour composer sa vraie théorie de la médecine (*Theoria medica vera*); Barthez y a trouvé les fondements de son livre sur la *Science de l'homme*, qui est le chef-d'œuvre du génie mathématique appliqué à la physiologie. Il est possible que l'aptitude pour les sciences physiques et mécaniques fît défaut à Goethe; mais ce défaut d'aptitude chez un homme qui n'était en somme qu'un artiste sans entrailles, uniquement amoureux de la forme, n'est point un argument contre Aristote.

Il nous semble que M. Tyndall abuse de la comparaison qu'il a risquée, en condamnant Aristote à une incapacité radicale dans l'ordre des conceptions mécaniques et des raisonnements mathématiques. Hippocrate n'était pas un grand physicien, et cependant il a introduit le premier dans la science la théorie des milieux et des influences extérieures, qui a fait plus tard la fortune du grand ouvrage de Montesquieu. Asclépiade n'était pas non plus un expérimentateur exact et habile, comme ceux qui travaillent aujourd'hui dans les observatoires et les laboratoires, avec des instruments de précision; et cependant il a fait en médecine la plus grande des révolutions, en appliquant à la pathologie et à la thérapeutique les doctrines de Démocrite et d'Épicure.

D'ailleurs, admettons que les accusations très-graves de M. Tyndall contre l'esprit et la méthode d'Aristote en physique soient irréfutables; tenons Aristote pour un pauvre physicien et un mauvais raisonneur; faudra-t-il conclure avec M. Tyndall qu'Aristote, passible de quelques erreurs de fait et d'observation en histoire naturelle, était aussi un pauvre naturaliste, comme l'insinue M. Tyndall, sans l'affirmer explicitement? Si nous poussions plus loin l'argumentation, le physicien irlandais serait obligé d'aller jusqu'au bout et de s'inscrire en faux contre le génie d'Aristote, ce qui serait absurde; ou bien il reconnaîtrait qu'un esprit réfractaire aux conceptions physiques, mécaniques et mathématiques, peut être richement doué pour les sciences de l'ordre organique, qui exigent une grande finesse d'observation, une rare sagacité et une aptitude spéciale à saisir les rapports les plus éloignés et les moins apparents aux yeux du vulgaire. C'est, en effet, ce qu'il a reconnu et proclamé; et il lui aurait suffi de s'en souvenir pour se mettre d'accord avec lui-même et avec l'histoire, avec la vérité pourrions-nous dire; car s'il est indispensable de connaître à fond le passé pour en parler avec compétence, il n'est pas besoin d'être un érudit pour savoir que les aptitudes spéciales que M. Tyndall, plus sévère que son auteur favori, M. Whewell, refuse carrément au grand Aristote, ont fait défaut à la plupart des plus illustres naturalistes.

Buffon, qui s'était préparé à l'étude de la nature vivante par l'analyse mathématique et la physique expérimentale, ne sut pas se préserver de la contagion de Descartes, et il donna, lui aussi, dans la théorie insoutenable de l'automatisme des animaux. On sait, pour le dire en passant, que Buffon s'est incliné devant le génie d'Aristote, et qu'il n'a pas été contredit par les meilleurs juges; qui ne connaît les appréciations de Cuvier et de Ducrotay de Blainville?

Que si nous prenions à tâche de réfuter le paradoxe de M. Tyndall, il serait trop facile de montrer, l'histoire de la médecine à la main, que les plus nuisibles, ou, si l'on veut, les moins utiles des novateurs ont été les médecins formés par les doctrines mathématiques et mécaniques, en laissant de côté les observateurs purs, tels que Sanctorius, dont les patientes recherches ont produit des résultats certains, et les théoriciens qui ont apporté dans l'observation des faits de l'ordre organique, une grande précision et une aptitude spéciale que les mathématiques ne sauraient suppléer; tel fut, entre autres, Claude Perrault, le grand architecte, bon physicien, naturaliste curieux, qui mourut victime de sa curiosité, empoisonné à la suite de l'autopsie d'un chameau.

Perrault passe à tort, selon nous, pour le prédécesseur de Stahl. Il y a grande apparence que ceux qui ont prétendu lui faire cet honneur connaissaient aussi peu ses Mémoires de physique et d'histoire naturelle que les écrits obscurs et profonds du chef de l'école animiste. Stahl, en dépit du piétisme qui égara son génie, sans parvenir à l'étouffer, remonte généalogiquement à cet Aristote, qui a le premier entrevu cette vérité fondamentale dans la théorie de Stahl aussi bien que dans celle de Barthez, à savoir que c'est la fonction qui prépare et façonne l'organe. Or, ce principe physiologique est aussi incontestable que celui des influences du milieu, des choses du dehors, comme disait Hippocrate. Et si l'on considère que la grande révolution qui doit complétement renouveler la théorie de la nature organique date du jour où ces deux principes se sont trouvés en présence et se sont fondus l'un dans l'autre, comme il convenait, il faudra reconnaître qu'Aristote a eu aussi sa part d'influence, et une part considérable sur le développement des idées scientifiques qui, par Lamarck, E. Geoffroy Saint-Hilaire et Ducrotay de Blainville, pour ne rien dire des autres, ont finalement produit la doctrine nommée *Darwinisme*, contre laquelle nous n'avons point de parti-pris comme les naturalistes officiels qui protestent en leur patois.

M. Tyndall, après avoir montré dans Aristote le dogmatisme infaillible, a méconnu complétement les services, les découvertes et les conquêtes de ce rare génie; et, s'il faut le dire, il l'a traité comme un écolier ignorant, lui attribuant des erreurs qu'il n'a jamais commises, notamment sur la physiologie du cœur, qui est précisément une des parties les plus étonnantes des écrits d'Aristote sur l'anatomie comparée. Si M. Tyndall avait pris seulement la peine, ou s'était donné le plaisir, je ne dis pas de lire Aristote, anatomiste et physiologiste, mais de parcourir l'index si consciencieux et si complet de la grande édition de l'Académie de Berlin, par H. Bonitz (chez Georges Reimer, 1870, VIII, 878 pages), il aurait vu, à l'article Καρδία (p. 364-365, trois colonnes de petit texte) que c'est bien en effet d'après la théorie expérimentale d'Aristote sur les mouvements involontaires du cœur, sur l'origine des vaisseaux, et sur la distribution du sang dans le système vasculaire, que Césalpino, naturaliste, anatomiste et philosophe célèbre autant qu'indépendant (quoique péripatéticien), institua des recherches et obtint des résultats qui, en mettant hors de doute ce qu'on est convenu d'appeler la petite circulation, frayèrent la voie et préparèrent la démonstration finale de Harvey. C'est ce que nous avons eu l'occasion de démontrer, il y a dix ans, au professeur actuel de physiologie de la Faculté de médecine de Paris, égaré, dans une conférence sur la circulation du sang, par le livre superficiel de M. Flourens, cet homme médiocre qui se croyait infaillible.

Si nos savants lisaient les anciens, ils en tireraient profit et en deviendraient plus modestes; et ceux qui les ont lus ne seraient pas obligés, je ne dis pas de prendre en main leur défense, mais de rappeler aux téméraires qui d'un doigt dédaigneux tournent les feuillets de l'histoire, qu'il ne faut jamais oublier ce que l'on doit aux morts.

Ce qu'il est permis de reprocher aux anciens les plus illustres dans les sciences de l'ordre organique, et particulièrement à Hippocrate aussi bien qu'au grand Aristote, c'est le respect profond, absolu, presque superstitieux, pour cette abstraction qu'ils appelaient la *nature*, et dont ils admiraient sans réserve les procédés et les manifestations. Cette espèce de culte de la nature, c'est-à-dire des causes inconnues, étonne moins chez Hippocrate, qui avait dû subir, malgré lui, l'influence des traditions sacerdotales; mais il a lieu de surprendre de la part d'Aristote, qui, plus hardi peut-être que les athées (l'athéisme est une des formes de la superstition), cloue le premier moteur au plafond de l'univers, et le condamne à l'immobilité. Mais ce naturisme presque religieux, qui a donné lieu à la théorie fataliste des causes finales, s'est substitué, chez la plupart des plus hardis investigateurs modernes, aux croyances dogmatiques de la religion positive; Bacon s'est fait le grand-prêtre de cette religion scientifique (s'il est permis d'accoupler deux mots incompatibles), et Baglivi, intelligence supérieure et âme naïve, qui lui a fait l'honneur d'adopter ses aphorismes, débute gravement ainsi : « Le médecin, serviteur et interprète de la nature, ne peut que lui obéir et ne saurait la régenter, » etc. J'aime infiniment mieux le mot d'Ambroise Paré : « Je le pançai et Dieu le guarit, » qui est, du moins, d'un bon huguenot. Mais j'aime par-dessus tout la protestation énergique d'Asclépiade : « La nature fait le bien et le mal : NON SOLUM PRODEST NATURA, SED ETIAM NOCET. » Le grand réformateur de l'ancienne médecine (Paracelse, Van-Helmont et Broussais peuvent à peine donner une idée de la révolution tentée et réalisée par Asclépiade) avait le droit de regarder la doctrine hippocratique comme une méditation sur la mort. On connaît l'aphorisme d'Hippocrate : *Quo vergit, eo ducendum.* Il y a là un optimisme ou un fatalisme qui pourrait mener loin les médecins et les malades. Un fait certain, c'est que chaque conquête de la science positive rétrécit le domaine de cette providence naturelle, dont l'intervention, parfaitement inutile, deviendra de plus en plus rare.

Pour épuiser le chapitre des anciens, ajoutons qu'Hippocrate, avec tout son génie, prit au sérieux la doctrine des crises et des jours critiques, égaré, selon l'excellente remarque de Celse, par la théorie pythagorique des nombres. Ce qui prouve avec quelle circonspection les savants qui étudient la nature organique doivent user des méthodes en usage dans les sciences abstraites. En effet, le danger le plus redoutable pour les savants qui pensent et raisonnent, c'est l'application intempestive ou prématurée de certaines méthodes, excellentes en elles-mêmes, à des objets qui veulent être étudiés d'après des méthodes différentes. Sans doute la vérité est une, et par conséquent, une aussi doit être la philosophie, suivant le mot juste et profond de l'empereur Julien; mais, comme dit le proverbe, tous les

chemins mènent à Rome ; l'essentiel est de choisir la bonne voie et d'y marcher avec la résolution et l'assurance d'atteindre le but. La méthode inductive est surtout de mise dans les sciences expérimentales, et la méthode déductive dans les sciences abstraites, où le raisonnement prévaut ; mais les sciences d'observation proprement dites, dont l'objet n'est jamais fixe, sont impuissantes si elles se privent des deux méthodes comparative et historique, qui sont inséparables, ou devraient l'être. Et nous remarquerons, à ce propos, que les naturalistes et les médecins devraient suivre l'exemple des linguistes de la grande école qui, traitant l'étude des langues comme une branche de l'histoire naturelle, sont arrivés par la comparaison des faits aux lois générales de l'évolution du langage. Les anthropologistes commencent à s'inquiéter de l'utilité de l'union de ces deux méthodes.

Le professeur Tyndall, suivant ses auteurs ordinaires, Whewell et Draper, fait une belle part aux Arabes dans les progrès de la science ; et il est incontestable que les mathématiques, l'astronomie, et même la physique, leur sont redevables ; seulement nous ignorons, à cause de la perte de quantité de documents anciens, ce que les Arabes devaient aux Grecs, qu'ils ont le plus souvent traduits, copiés, travestis. Notons en passant que les Arabes n'ont rien connu des idées les plus avancées des anciens, confirmées par les découvertes modernes, sur le système de l'univers, celles des pythagoriciens, entre autres ; tandis qu'avec leur dogme intolérant, ils ont banni de leur science formaliste, subtile et pédantesque, les doctrines révolutionnaires et les principes de rénovation qui auraient germé et porté leurs fruits dix siècles plus tôt, si le mahométisme n'était venu, à son heure, compléter l'œuvre de réaction si bien menée par le christianisme.

Comment se peut-il qu'un esprit émancipé comme le professeur Tyndall prenne au sérieux des réflexions aussi creuses, malgré la solennité de la forme, que celle-ci, d'un de ses auteurs, qui remarque que les Arabes traduisirent les philosophes grecs, mais non pas les poëtes, et ajoute gravement : « Ils se détournèrent avec dégoût des turpitudes de notre mythologie classique, et dénoncèrent comme un irrémissible blasphème tout rapprochement entre l'impur Jupiter olympien et le Dieu Très-Haut? » La question de savoir si la conception monothéiste a été un élément de progrès dans la civilisation n'est pas résolue, il s'en faut ; et ce qui frappe les esprits familiers avec l'histoire générale de notre petit monde, c'est que le mal profond, intense et durable, a été fait le plus souvent par les races monothéistes, c'est-à-dire par les Sémites, Hébreux ou Arabes, sans parler des autres Orientaux. En somme, que nous a légué l'Orient, d'où l'on croit que nous est venue la lumière? Le despotisme avec la théocratie. Le fait réel, indiscutable, c'est que le monde chrétien se mourait littéralement, quand les Turcs chassèrent de Constantinople les Grecs dégénérés, qui portèrent dans les principales parties de l'Europe les éléments de la Renaissance. Les Turcs ont été les instruments inconscients d'une suite d'événements dont la série se déroule sans cesse dans la suite des temps, et qui doivent nécessairement aboutir à l'affranchissement complet des esprits et des consciences.

Le dogme a détruit l'antique civilisation ; la civilisation moderne, reprenant la tâche de l'ancienne, finira par anéantir le dogme. Le coup le plus terrible, et il ne s'en relèvera pas, lui a été porté par un chanoine, Copernic (1543), et c'est un commentateur de l'*Apocalypse* qui a tiré les conséquences du système dont Képler avait si bien préparé la construction. Mais le plus hardi des philosophes-naturalistes, le vrai continuateur de la doctrine atomistique, le précurseur de Gassendi et de Hobbes (une tête autrement forte que Bacon et émancipée par la lecture des anciens), ce fut un moine dominicain, Giordano Bruno, que l'Inquisition de Venise fit brûler vif en 1600. Il faut remercier M. Tyndall de l'hommage ému et éloquent qu'il a rendu à cette grande mémoire. Peu de martyrs de la vérité méritent autant que Bruno le respect et la reconnaissance des esprits émancipés. Dans quelques siècles, lorsque le monde occidental sera complétement guéri de cette lèpre qui le ronge encore, nos descendants, plus heureux que nous, auront de la peine à comprendre ces persécutions odieuses, ces exécutions sanglantes qui ont eu pour effet d'ôter aux uns la vie, aux autres le courage ; et de déshonorer l'espèce humaine en la dégradant.

Les prétendus philosophes qui tombent en extase devant les faits accomplis, ceux de l'école dite *positive*, par exemple, grands admirateurs du moyen âge et de la papauté, semblent oublier que les anciens, c'est-à-dire les Grecs et les Romains, entre autres avantages que nous

pouvons leur envier, ne connurent jamais ces institutions théocratiques qui ont doté l'Occident de l'Inquisition et des Jésuites. Certes, l'histoire de tous les temps abonde en forfaits, en infamies, en folies et en extravagances; mais rien n'est plus révoltant que l'amende honorable à laquelle l'orthodoxie ignare et intolérante condamna un homme tel que Galilée.

On ne saurait trop applaudir au dédain ironique et au généreux mépris de M. Tyndall pour des institutions autrement malfaisantes que la peste et la guerre. Si nos savants officiels étaient capables de faire entendre ces accents virils, nous n'aurions pas eu le spectacle humiliant de ces explications et rétractations honteuses de nos docteurs-régents, accusés en plein sénat, et se défendant très-mal contre les attaques de la sacristie. On ne traîne pas impunément le licou officiel, et nous vivons en un temps et dans un pays où ceux qui ne peuvent se résigner à penser tout bas et à se châtrer intellectuellement, doivent se résigner à n'être rien pour rester entiers.

M. Tyndall a une très-belle page sur Pierre Gassendi, si belle et si juste qu'il nous est permis de dire que jamais Gassendi, le plus savant des philosophes et le plus habile des savants de son temps, comme dit Tennemann, n'a jamais été si justement apprécié en France. Il est vrai que Gassendi a écrit en latin, comme le frère de Boileau, qui ne voulait pas être entendu des chanoines. Comme Aristote, Gassendi condamne Dieu à un éternel repos et il relègue l'âme dans un terrain inaccessible à l'investigation scientifique; en autres termes, il se passe de ces deux entités qui constituent au fond toute la philosophie cartésienne; aussi Descartes, qui avait peur d'être brûlé et qui fut, non pas révolté, mais intimidé par l'exemple de Galilée, écrivait-il en français, et assez clairement pour que Pascal ait pu dire qu'il estimait que cette philosophie ne valait pas une heure de peine.

Gassendi, tout ecclésiastique qu'il était, dépassa M. Darwin, « *contrives to outstrip, Mr Darwin,* » dit très-bien M. Tyndall. En effet, c'est dans la matière que Gassendi place le mouvement intérieur, le principe moteur, et qu'il trouve la cause, l'origine et la raison des mutations et transformations de toute espèce, le germe de tous les phénomènes. Sa théorie des maladies mentales est exactement celle de Galien, de Cabanis et de Broussais : la folie n'est qu'une maladie du cerveau. M. Tyndall, dans un rapprochement inattendu et très-original, montre, non sans ironie, que Gassendi était encore plus émancipé que le professeur Clerk Maxwell, qui, en dépit de Kant, arrive à Dieu à travers les atomes. Ce n'est pas impunément que les Anglais font leur lecture habituelle de la Bible, il en reste toujours quelque chose. Ils n'ont pas tous, comme Gassendi, le courage de se débarrasser une bonne fois de ce lest qui les gêne.

M. Tyndall, un Irlandais d'origine anglaise, le sait bien, et de peur de trop effaroucher son auditoire, habitué à la prédication évangélique (et forcément par le repos du dimanche), il imagine un dialogue des plus piquants entre un disciple de Lucrèce et l'évêque Butler, dont le livre curieux, *Analogy of religion,* a pour but de représenter le corps comme un ensemble d'instruments périssables au service d'une âme impérissable; on connaît la définition du philosophe orthodoxe : « L'homme est une intelligence servie par des organes, » définition qui serait aussi juste, au point de vue spiritualiste, si on la retournait, comme l'a fait Galien dans un opuscule célèbre qui a été le germe et le modèle de celui de Cabanis sur les rapports du physique et du moral.

La réplique de l'évêque est un chef-d'œuvre de fine raison et de douce ironie; elle contient, non pas une réponse aux objections de l'épicurien, mais une leçon de tolérance à l'adresse des puritains hypocrites qui, trafiquant tous les jours de la religion, en ont fait un objet de commerce et un moyen d'influence. M. Tyndall, arrachant le masque aux industriels de la théologie, laisse au temps le soin de réconcilier les deux doctrines au nom de la vérité. Chemin faisant, il honore la mémoire de ce même prélat auquel il prête de si nobles paroles, et qui, meilleur logicien que Descartes, accorda généreusement l'immortalité à tout le genre animal.

C'est ainsi que, sans se départir de la sérénité qui est au fond de sa nature et qui s'épanouit sur son visage (Voyez un beau portrait de l'auteur dans le numéro du journal anglais *Nature,* revue scientifique hebdomadaire, n° 251, vol. X, 20 août 1874), M. Tyndall brise jusqu'au dernier morceau de sa baguette sur les reins gras des successeurs de Butler, dont il cite en

note quelques âneries on ne peut plus orthodoxes. Et après cette exécution épiscopale, dans un passage admirable sur la chronologie terrestre, l'éloquent professeur montre le grand livre de pierre, déchiffré par les géologues, révélant des vérités contre lesquelles ne sauraient prévaloir les clabauderies des bons apôtres que la Bible nourrit si grassement. M. Tyndall n'a pas à craindre que les clergymen, dont il prédit la ruine, le recommandent dans leurs prêches aux prières des fidèles. Si jamais un homme, parlant dans un congrès français, s'avisait de dire le dixième des vérités crues qui foisonnent dans le discours de M. Tyndall, il deviendrait un objet de scandale, et il est douteux que l'auditoire osât l'écouter jusqu'au bout. Mais soyons sans crainte, la parole, dans notre pays de liberté, n'appartient qu'aux mandarins, qui sont payés pour être prudents, et les adversaires du transformisme, de la sélection, des générations spontanées et de toute autre nouveauté inquiétante pour les bonnes âmes, sont exclusivement en faveur et en lumière, comme autrefois les adversaires de Cabanis, de Gall et de Broussais. Tartuffe est l'allié de Bazile, et les deux compères se moquent à l'envi de Molière et de Figaro; ils ont le teint frais, l'œil brillant, le verbe haut, le ventre plein, bon appétit et des espérances.

Sans les préjugés développés par l'éducation première et entretenus par les circonstances et e milieu, les investigateurs de la nature qui reprirent la tâche des anciens, comme on reprend l'exploitation d'une mine abandonnée, n'auraient pas mis cinq ou six siècles à trouver les lois qui ont déterminé la production et l'évolution des êtres vivants. Ils auraient vu, en regardant seulement avec les yeux de la raison, que les organismes vivants dont la terre a conservé les restes, de manière à représenter les degrés de l'échelle animale, s'étaient insensiblement modifiés, transformés, transfigurés; et à l hypothèse commode des créations successives, ils auraient substitué cette loi merveilleuse et si simple de l'évolution, qui, sous le nom un peu barbare de *transformisme*, commence à démontrer la vérité de la théorie atomistique. Il est probable que la science de la nature, dégagée de tout préjugé philosophique ou théologique, aurait depuis longtemps mis à néant la doctrine de la fixité des espèces, et que nous n'aurions pas eu le spectacle de ces tournois qui rappellent beaucoup trop la controverse, et dans lesquels des savants dont l'émancipation ne va pas jusqu'à rompre avec les traditions bibliques et à secouer le joug de la métaphysique cartésienne, s'oublient au point de demander, d'exiger la constitution d'un règne humain, et soutiennent avec plus de persévérance que de succès le dogme de l'unité, au nom du christianisme, dont l'Apôtre a recommandé expressément aux esclaves l'obéissance à leurs maîtres.

Que Darwin, l'auteur de la *Zoonomie*, ait été le précurseur de Lamarck, ainsi que l'a prétendu Benjamin Brodie, c'est une question secondaire qu'il suffit seulement d'indiquer. Quoi qu'il en soit, il semble difficile de disputer à Lamarck l'exposition et le développement d'une théorie que les anciens n'avaient qu'ébauchée en l'appliquant exclusivement à l'homme. Qui ne connaît le traité d'Hippocrate : *Des airs, des eaux et des lieux*, et l'application qu'Aristote a faite de la doctrine hippocratique à l'étude des sociétés? Subordonner le développement des espèces aux influences des modificateurs externes et aux conditions vitales qui se produisent conformément à ces influences, c'est tout simplement reprendre la thèse de la production des êtres par les transformations de la matière, et montrer en quels étroits rapports sont entre eux le monde organique et le monde inorganique.

Sans doute cette théorie archi-païenne dérange bien des convictions orthodoxes, en mettant à néant la cosmogonie de Moïse et la chronologie de la Bible; mais la question est de savoir si la théorie est fondée en raison, et non de rechercher si elle est orthodoxe ou hérétique. Dès 1813, le docteur Wells, dans un mémoire lu devant la Société royale de Londres, reconnaissait le principe de la sélection naturelle. M. Tyndall, qui rend hommage au docteur Wells, insiste sur le caractère indépendant de ce savant, avec raison, car le moral influe beaucoup, non-seulement sur la conduite, mais encore sur les opinions, et nombre de savants seraient moins arriérés s'ils étaient plus braves.

Pour abréger, la question formidable qui divise aujourd'hui les naturalistes, entra définitivement dans la science en 1858, posée en même temps, mais sans aucune espèce d'entente préalable, entre M. Darwin et M. Wallace devant la Société linnéenne. En 1859 parut le livre célèbre sur l'*Origine des espèces*, préparé par plus de vingt ans de méditations et de recher-

ches. M. Tyndall s'est plu à signaler cette longue incubation, et il a pu, sans manquer de tact, rappeler le long enfantement des œuvres capitales de Copernic et de Newton.

On sait quelle avalanche d'objections, de protestations et de réfutations suivit la publication de M. Darwin. M. Tyndall remarque finement à ce sujet que nombre d'adversaires de M. Darwin ou n'avaient pas lu consciencieusement le livre qu'ils prétendaient réfuter, ou l'avaient lu sans le comprendre, tant ce livre était plein et d'une digestion laborieuse pour bien des gens qui lisent, comme d'autres avalent, sans mâcher. M. Huxley a rendu service à la théorie de M. Darwin par son exposition lumineuse ; mais, comme dit fort bien M. Tyndall, l'exposition la plus nette du système ne produit pas l'impression qui résulte de la lecture de l'original, quelque laborieuse qu'elle soit.

C'est en étudiant l'art et les méthodes des éleveurs de plantes ou d'animaux que M. Darwin arriva à se convaincre que l'organisation végétale ou animale est douée d'une sorte de plasticité, grâce à laquelle, de variation en variation, le type primitif peut s'altérer au point de devenir méconnaissable après quelques générations. De la sélection artificielle à la sélection naturelle il n'y avait qu'un pas, et M. Darwin arriva logiquement à reconnaître que, dans la nature, il n'y a d'autre droit que la loi du plus fort, loi fatale qui résulte nécessairement des conditions mêmes de la vie générale, la nature produisant beaucoup plus d'êtres vivants qu'elle n'en peut nourrir. Tout le problème se réduit, en somme, à savoir qui mangera ou sera mangé ; simple question de subsistance.

La nature se charge d'éliminer les produits inférieurs avec une rigueur inexorable, et elle conserve et perfectionne par l'hérédité les produits privilégiés, qui se modifient sans cesse. Qui ne voit quelles modifications et quelles transformations doivent subir les espèces sous l'influence incessante de cette sélection naturelle? Ces modifications successives, insensibles, infiniment petites, mais incessantes, conduisent naturellement l'esprit de l'observateur philosophe à une conception tout à fait contraire à celle de la fixité et de l'immutabilité des espèces. La finalité n'a rien à faire ici, ni par conséquent la Providence : il n'y a que des causes naturelles et une loi inexorable, qui ressemble beaucoup à la théorie de Malthus. Pour vivre il faut manger, pour manger il faut lutter, pour lutter il faut être fort.

M. Tyndall s'est surpassé en analysant la méthode et les procédés d'exposition et d'argumentation de M. Darwin ; il s'est complu à montrer cette forte intelligence, impassible et sereine en face des critiques les plus redoutables, émue et passionnée quand elle aborde une de ces vérités nouvelles, qui se révèlent à l'explorateur comme des terres inconnues. Il insiste particulièrement sur la suite et l'enchaînement des faits sur lesquels s'appuient les démonstrations d'un esprit profond autant que patient, qui procède toujours par gradation, et mène son lecteur jusqu'au bout sans lui permettre de s'égarer ni de faire le moindre faux pas. Ici encore M. Tyndall rend hommage au caractère du savant dont il admire en connaisseur le génie et les conquêtes. Agassiz, né dans une famille de théologiens, admirait tristement le prodigieux succès de la théorie darwinienne ; M. Tyndall raconte à ce sujet, et avec un charme infini, une anecdote qui est un hommage de plus rendu au génie de son illustre compatriote.

Les découvertes de la physique tendent de plus en plus à déposséder le monde organique du monopole de la force, puisqu'il est à peu près démontré que la matière organisée n'est, au fond, qu'une combinaison de forces transformées, et que la vie est une sorte de circulation incessante, qui fait successivement le tour des trois règnes de la nature. Les anatomistes et les physiologistes ne sont pas bien éloignés de s'entendre avec les promoteurs de cette haute physique qui travaille, non sans succès, à introduire dans la science l'unité de conception pour les phénomènes de tout ordre ; et les philosophes, qui ont renoncé aux traditions de l'école et aux abstractions creuses, essaient hardiment de faire entrer la psychologie dans ce concert des sciences positives.

Il est juste de remarquer qu'en Angleterre les philosophes ont devancé les physiologistes et les physiciens. La psychologie de M. Herbert Spencer, qui n'est pas un inconnu en France, et que quelques docteurs osent même parfois introduire dans l'édifice scolastique de la Sorbonne, M. Herbert Spencer, qui pense avec raison qu'on ne saurait rien savoir de l'âme sans connaître le cerveau et le système nerveux, considère la vie comme une adaptation inces-

sante des dispositions intérieures aux circonstances extérieures. Pour arriver à la théorie des perceptions, il faut absolument passer par celle des sensations, et savoir comment les sens se spécialisent, comment du toucher, par exemple, sous la double influence des modificateurs externes et du travail intérieur d'accommodation, naissent ces divers tissus qui se groupent en organes et forment les appareils des sens. M. Herbert Spencer, suivi par M. Bain, recherche les causes naturelles et les conditions suivant lesquelles se produisent les phénomènes, Quand on a lu les considérations de M. Herbert Spencer sur le développement de l'intelligence par le toucher, on ne peut que reconnaître la nécessité de substituer la psychologie physiologiquè, comme dit le docteur Durand (de Gros), le seul de nos penseurs que nous puissions citer en cette matière, à cette prétendue psychologie empirique qui, en dépit de la raison, mais à la grande satisfaction des évêques, trône encore dans nos colléges et dans nos facultés. Les développements solides et ingénieux du philosophe anglais rappellent un passage admirable d'Aristote sur la main. Quiconque a fait une étude tant soit peu sérieuse des sensations n'ignore pas les précieux secours que peuvent fournir à l'investigateur de la pensée l'anatomie et la physiologie comparées. Et qui pourrait comprendre, je ne dis pas l'instinct, mais l'habitude, qui est la grande loi du système nerveux, sans l'observation des animaux? Et pourrions-nous oublier Georges Leroy, ce grand observateur, qui a jeté les premiers fondements de la psychologie comparée? Point de fonction sans organe, et, par conséquent, relation intime entre l'organe et la fonction. L'enfant est inférieur par l'intelligence, non-seulement parce que l'expérience lui fait défaut, mais parce que les organes de la pensée n'ont pas acquis leur développement; et le vieillard décrépit revient à l'enfance, lorsque le même organe ne présente plus les conditions-physiologiques de la jeunesse ou de l'âge viril.

Il y a bien des siècles que Galien a montré cette réciprocité d'influence, en atténuant la doctrine autrement radicale d'Asclépiade. Huarte, penseur original et hardi, avait devancé Gall, Cabanis, MM. Bain et Herbert Spencer, en fondant sur la doctrine des tempéraments et des circonstances extérieures la théorie profonde des aptitudes diverses qui distinguent les hommes. Et, s'il faut le dire, malgré les hypothèses et les vieilles doctrines de cet ingénieux esprit, il nous semble que pour ce qui est de l'hérédité des aptitudes et des facultés, Huarte a vu plus juste et plus loin que les médecins et les naturalistes-philosophes dont les recherches ont suivi la même direction.

Du reste, il paraît difficile de traiter à fond le sujet vaste et complexe de l'hérédité, sans les connaissances spéciales du médecin, et particulièrement du médecin d'aliénés. La pathologie est inséparable de la physiologie; c'est elle qui fournit à l'observateur une infinie variété de cas qui ne ressemblent guère à ceux que l'expérimentateur provoque dans son laboratoire à l'aide du fer, de l'électricité et des réactifs chimiques. Broussais est celui qui a le mieux compris, non-seulement l'utilité, mais l'indispensable besoin de cette alliance de la physiologie et de la pathologie; la plupart des écrits de ce grand réformateur, de ce fondateur de la *médecine physiologique*, confirment la vérité de la réflexion profonde de cet ancien médecin qui a dit que, de la médecine, naîtrait tôt ou tard la connaissance sérieuse de la nature humaine. Descartes, malgré sa métaphysique exclusive, a exprimé autrement la même pensée. Les faits prouvent que l'un et l'autre ont dit vrai. Que nous ont appris sur la nature humaine nos prétendus philosophes? Rien! rien! rien! tandis que nous devons beaucoup aux médecins-philosophes et aux naturalistes. C'est un des nôtres, l'ingénieux et savant M. Pr. Lucas, qui a fait l'ouvrage le plus complet et jusqu'ici le plus remarquable sur l'hérédité naturelle; et il nous semble, pour le dire en passant, qu'on l'oublie trop en France et ailleurs.

Les médecins de cette école d'investigateurs curieux et hardis, à la tête desquels se placent Vicq-d'Azyr, Cabanis et Broussais, partent de l'observation et de l'expérience pour arriver à l'abstraction, ou, pour parler comme M. Tyndall, à des conceptions extra-expérimentales, qui sont les résultats légitimes et comme la récompense des longues recherches. M. Tyndall n'a rien dit de ces chefs de file, et nous n'osons lui en faire reproche, puisque dans sa revue historique, d'ailleurs si pleine, nous voudrions pouvoir dire si complète, il a négligé de mentionner les médecins, malgré les secours qu'ils auraient pu lui prêter pour la

soutenance d'une thèse que soutiennent avec lui tous les penseurs émancipés, à savoir qu'il ne faut pas chercher hors de la matière l'origine de la vie.

M. Tyndall, avec sa franchise habituelle, s'est expliqué très-nettement là-dessus, et il ne dédaigne pas de partager l'opinion de Lucrèce et de Giordano Bruno. Le physicien anglais porte sans effort comme sans forfanterie ce nom de matérialiste, qui, chez nous, ressemble encore beaucoup à une sorte d'anathème ou de flétrissure; il est carrément, avec M. Herbert Spencer, le type accompli du philosophe-naturaliste.

La doctrine de l'évolution domine la totalité des choses et des êtres, et l'entendement humain, qui est un ensemble de fonctions dont la plus haute expression est la raison, entre naturellement dans cette doctrine; en effet, l'appareil de la pensée, comme celui de la circulation, de la digestion, de la locomotion et tous les autres, fait partie d'un organisme qui s'est incessamment développé, modifié, transformé, dans le cours indéterminé des âges. Or, nous savons que tout organisme est en relation constante avec les circonstances extérieures de tout ordre, et qu'indépendamment du pouvoir d'évolution qui est en lui, il est sans cesse modifié par les influences du dehors. La théorie de la vie ne serait pas sans cette conception fondamentale: l'organisme, l'entourage, le temps, voilà les trois facteurs, et il n'y en a point d'autres.

Le mythe qui fait naître l'homme des pierres que lançaient derrière eux Deucalion et Pyrrha après le déluge, est encore plus profond et non moins raisonnable que l'hypothèse selon laquelle les bipèdes de notre espèce descendraient en ligne directe d'une race de quadrumanes. On aura beau faire, au nom de la dignité humaine, l'*homo sapiens* de Linnée tient physiologiquement la tête des primates, et il n'y a que les naturalistes théosophes, initiés aux mystères de la révélation, qui puissent soutenir que l'homme est le dernier mot de la nature. L'organisation de l'homme, tant vantée, tant admirée par les partisans de la doctrine optimiste des causes finales, laisse infiniment à désirer, même au point de vue anatomique ; déjà Pline avait signalé éloquemment les imperfections physiques de ce roi des animaux, de ce chef-d'œuvre de la création. Il ne faudrait pas oublier le mot superbe d'Alphonse le Savant, roi de Castille : « Si Dieu m'avait appelé auprès de lui quand il créa le monde, je lui aurais donné plus d'un bon conseil. »

La théorie du progrès indéfini, telle que l'a conçue Condorcet, n'est pas distincte au fond de celle de l'évolution ; et lorsque l'homme cherche ses titres et s'efforce de pénétrer l'avenir, il ne peut faire abstraction des deux conditions capitales de toute vie, l'espace et le temps. La chronologie de notre planète échappe à nos calculs: et, pour classer les faits que nous révèlent sans cesse la géologie, la paléontologie et l'anthropologie, nous aurions besoin d'un art de vérifier les dates, dont ceux que nous avons ne sauraient donner une idée, puisque la chronologie de la nature embrasse des millions de siècles.

Les erreurs naissent, se développent et tombent, ainsi que le prouve l'histoire des religions ; les vérités germent, croissent et ne périssent point. Or, les vérités sont du fait de l'entendement, tandis que les hypothèses plus ou moins abstraites, plus ou moins anthropomorphiques, sont filles de l'imagination et du sentiment, qui ne sauraient servir de support à aucune vérité; car ce n'est point avec l'émotion, mais avec la raison, que se fait la science. La science n'est pas autre chose que la vérité se révélant à la raison, ou la conscience prenant connaissance et possession des vérités qui se révèlent à l'intelligence, et qui se classent à leur rang au fur et à mesure qu'elles se produisent. La vérité une fois acquise demeure ; il n'en est pas de même des créations de la fantaisie. L'homme, qui fait les dieux, les défait, et c'est là toute l'histoire des religions; mais l'homme fait la science, et ne saurait la défaire, pas plus qu'un être souverain et tout-puissant ne pourrait rien contre les axiomes de la géométrie.

Il y a là de quoi nous rassurer.

La science n'est point un mythe; elle nous a sauvés au moyen âge. Que nous fait un nouveau conflit? La victoire est assurée, et malgré les grenouilles qui coassent dans les fossés de la citadelle, nous sommes maîtres de l'enceinte et notre drapeau flotte sur le donjon. La science n'a point de concessions à faire, point de tolérance à implorer; elle contrôle aujourd'hui les religions par l'exégèse et par l'histoire, et elle n'abuse point de ses avantages en

faisant ressortir la petitesse des conceptions théologiques, comparées à celles que suggère aux savants l'infinité des mondes et la révélation que la terre, explorée à la surface et dans ses couches profondes, fait sans cesse à ses habitants. Les rôles sont renversés; la science n'est plus l'esclave de la théologie, et, sans aucune velléité de représailles ou de revanche, elle se borne dans sa sérénité à montrer que, dans l'histoire du monde, les religions ne sont que d'insignifiants intermèdes ou des épisodes éphémères qui disparaissent à côté du drame immense et du poëme éternel de la nature.

La conclusion très-simple de M. Tyndall, c'est que, pour vivre et prospérer, les religions de toute espèce doivent forcément se résigner à subir la grande loi, qui veut que toutes choses se transforment pour durer. L'immobilité absolue est inintelligible autant que l'immobilisme est absurde. Le mot célèbre du général des Jésuites : *Sint ut sunt, aut non sint*, fait sourire le philosophe-naturaliste, malgré la fierté d'une pareille déclaration. La Société de Jésus n'échappe point à la loi générale, et la preuve, c'est qu'elle s'accommode sans cesse à son entourage, comme un organisme qui tient à la vie.

La science se fait des alliés même de ses ennemis, et les plus hostiles, les plus récalcitrants sont tôt ou tard enrégimentés ou absorbés par elle.

M. Tyndall sait parfaitement, et il le dit en excellents termes, que l'enthousiasme, qui a égaré tant de têtes à la recherche de l'idéal et de l'absolu, peut servir utilement la science; il remarque avec raison que l'enthousiasme de la jeunesse est propice à la production des travaux scientifiques, d'où la plus grande fécondité des jeunes savants, et il reproche justement à son compatriote M. Buckle de vouloir séparer les œuvres de l'esprit de la force morale.

M. Tyndall n'entend pas davantage que la science rompe avec la littérature, et il remarque avec à-propos qu'il n'y a pas beaucoup d'écrivains de notre temps qui puissent disputer à des savants tels que Helmholtz, Huxley, Du Bois-Reymond, etc., la prééminence dans l'art d'écrire, car ces savants ont ce qui fait vivre les écrits de tout genre, à savoir la clarté, au-dessus de laquelle Buffon ne mettait rien, et le style, c'est-à-dire l'âme, le mouvement et la force. Nos littérateurs les plus en vogue, étrangers à toute notion positive, n'ont pas cette santé de plume qui faisait dire à Proudhon, le premier écrivain français de ce siècle, qu'il y a plus de style dans un aphorisme d'Hippocrate ou une proposition d'Archimède ou d'Euclide que dans tous les romans de Mme Sand. Nous partageons sans réserve cette manière de voir, qui n'est pas heureusement celle des Villemain et des Sainte-Beuve; et c'est avec une satisfaction mêlée de reconnaissance pour la joie profonde qu'il nous a procurée, que nous rendons hommage au savoir, à la finesse, à la profondeur, à l'esprit et à la lucidité merveilleuse dont M. Tyndall a fait preuve dans sa magnifique exposition. Ce sont là de précieuses qualités et partout bien rares; mais il y a quelque chose que nous admirons bien plus encore, c'est l'indépendance absolue et la franchise vaillante qui ont inspiré ce discours admirable, que nous venons de relire avec émotion, et qui nous a fait heureusement oublier celui qu'a prononcé à Lille le Président du Congrès de l'Association française pour l'avancement des sciences, et sur lequel il n'y a pas à revenir, car il a été jugé ici même, selon ses mérites, brièvement, mais sans appel. Ne gâtons pas notre plaisir ni celui que nous promettons à nos lecteurs, s'ils veulent méditer les pages si pleines et si fortes de M. Tyndall (1). J.-M. GUARDIA.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 21 septembre. — M. Paul Thenard a eu l'idée de substituer le sulfo-carbonate de baryte au sulfo-carbonate de potasse, pour le nouveau produit à employer contre le Phylloxera. — « Quand on agite, dit-il, pendant quelques minutes seulement, une solution de sulfure de baryum tant soit peu concentrée avec du sulfure de carbone, il se

(1) Voy. la traduction de ce discours dans la *Revue scientifique* de Germer-Baillière, 19 septembre 1874, ou celle de A. Guiot, avec les notes de l'abbé Moigno, dans *les Mondes* du 29 octobre. Dr Q.

précipite bientôt une poudre jaune-serin, cristalline et très-dense, qui n'est que du sulfo-carbonate de baryte pur. » — M. P. Thenard donne ensuite le manuel opératoire pour la fabrication en grand, qui est on ne peut plus simple; puis il ajoute : — « il nous reste à examiner ce qu'on peut faire du sulfo-carbonate de baryte solide. Est-il directement utilisable? ou doit-on préalablement le transformer en sulfo-carbonate de potasse, d'une part, et en sulfate de baryte, d'autre part, sulfate de baryte qui rentrerait alors en fabrication?

Le sulfo-carbonate de baryte est très-peu soluble dans l'eau. Le sulfo-carbonate de potasse l'est au contraire beaucoup : les pluies l'entraîneront donc certainement dans les profondeurs du sol atteintes par le Phylloxera, tandis qu'à cet égard des doutes restent du côté du sulfo-carbonate de baryte; de plus, si la potasse est utile, n'a-t-on pas à craindre que, même à la dose employée, la baryte ne soit nuisible à la végétation?

Il est donc bon de se préoccuper de la transformation du sulfo-carbonate de baryte en sulfo-carbonate de potasse, dont la solution devrait avoir une densité assez grande pour qu'elle fût utilement transportable à grande distance.

Dans le cas où cette transformation ne serait pas facile, on pourrait néammoins se servir du sulfure de baryum pour préparer économiquement le sulfure de potassium, dont la production industrielle présente jusqu'ici de si sérieuses difficultés. »

Nous croyons que cette difficulté n'est pas si grande que le prétend M. le Baron. Qu'il laisse faire les fabricants, ils lui livreront tout ce qu'il voudra et à bon marché, mais qu'il leur dise seulement s'il veut du sulfo-carbonate de potasse ou du sulfo-carbonate de baryte, ce qu'il ne paraît pas savoir lui-même.

— Sur une nouvelle machine pneumatique à mercure; par M. de Las Marismas. — Un dessin accompagne cette note. D'après l'auteur les avantages de cette machine sont :

« D'être d'une construction facile et très-peu couteuse, puisqu'elle ne reviendra qu'à environ 35 francs;

D'avoir une marche très-rapide et ne demandant aucune fatigue.

Le vide est obtenu à 1 millimètre près, dans un récipient de 6 litres, en quatre minutes.

De pouvoir faire des expériences à toutes les pressions entre la pression atmosphérique et le vide absolu;

De permettre de recueillir facilement l'air ou les gaz contenus dans le récipient en expérience, et aussi d'y faire rentrer, à 1 millimètre près, les gaz que l'on désire;

D'avoir une marche automatique, qui évite toutes les erreurs qui peuvent arriver dans le fonctionnement des machines pneumatiques à mercure, dont les robinets sont mus à la main;

Enfin de pouvoir garder le vide indéfiniment. »

Cet amour de machine a paru à l'Académie sous la protection de M. Henri Sainte-Claire Deville, ce qui est une garantie de vérité.

— De l'action des liquides alimentaires ou médicamenteux sur les vases en étain contenant du plomb; par M. Fordos. — Les expériences faites par l'auteur l'ont été avec les vases en étain des hôpitaux, qui contiennent 10 pour 100 de plomb. Or les liquides les plus naturels, comme le vin, la limonade tartrique ou des infusions légèrement acidulées par l'acide acétique, ont pris au bout de vingt-quatre heures des quantités de plomb assez considérables pour être sensibles aux réactifs du plomb comme l'iodure de potassium, par exemple.

D'où l'on peut conclure que l'on empoisonne depuis longtemps le pauvre monde dans les hôpitaux sans s'en douter. — Mais alors pourquoi accepter des vases d'étain avec du plomb et même du zinc que l'on met souvent en grande quantité? L'étain n'est pas si cher, il nous semble, et il faut bien de la complaisance de la part de la police pour supporter de pareils alliages vénéneux. A quoi sert donc le conseil de salubrité? — M. de Parville, dans son compte-rendu de l'Académie, nous apprend que l'alliage à 10 pour 100 de plomb était réglementaire, et que déjà M. Peligot avait protesté contre cet usage accepté par mesure d'économie.

Nous publierons, du reste, le Mémoire très-utile de M. Fordos, quand il aura terminé toutes ses expériences.

— Recherches sur les matières colorantes de la garance; par M. Rosenstiehl. — Depuis la publication (1864) du beau travail de MM. Schutzenberger et Schiffert sur la purpurine commerciale, on admet dans la garance l'existence de quatre matières colorantes, savoir :

l'alizarine, la pseudo-purpurine, la purpurine et un hydrate de cette dernière. J'ai préparé ces divers corps à l'état de pureté, dans le but de me rendre compte de leur rôle dans la teinture.

L'alizarine pure, délayée dans l'eau distillée, teint fort incomplétement le tissu mordancé ; on n'obtient la saturation des mordants qu'en ajoutant au bain de teinture une solution aqueuse de carbonate de chaux ; l'effet est maximum quand la quantité de calcium correspond à une combinaison monocalcique de l'alizarine. Une plus forte proportion est nuisible, par suite de la formation d'une laque bicalcique qui ne teint pas. L'acide carbonique décompose facilement cette laque calcaire.

La pseudo-purpurine constitue avec l'alizarine la majeure partie de la matière colorante contenue dans la garance. Elle ne teint que dans l'eau distillée. Une quantité de carbonate de chaux équivalant à une laque monocalcique la transforme totalement en une combinaison insoluble que l'acide carbonique ne décompose plus. — La pseudo-purpurine est un corps très-instable ; aussi la pseudo-purpurine ne saurait-elle exister dans les dérivés commerciaux de la garance qui ont subi l'action de l'eau chaude acidulée, tels que la garancine, le garanceux et les divers extraits de garance. On ne la trouve en effet que dans la garance, la fleur de garance, et la purpurine commerciale (non transformée) préparée par le procédé de M. E. Kopp. — La pseudo-purpurine ne joue aucun rôle dans la teinture. Elle ne devient utile que par sa transformation en purpurine.

En faisant agir sur la pseudo-purpurine et la purpurine les agents réducteurs les plus divers, on n'obtient jamais de l'alizarine, mais un isomère de celle-ci, la purpuro-xanthine-sur laquelle je reviendrai prochainement.

M. Rosenstiehl explique ensuite ce qui se passe dans les opérations de la teinture et de l'avivage des couleurs garancées par la propriété que possède chacune de ces substances colorantes.

Faisons une simple remarque sur cette note; M. de Lalande dans la dernière séance de l'Académie (Voir page 944 de notre dernier numéro) annonce qu'en soumettant l'alizarine exempte de purpurine à l'action des oxydants, il a obtenu la purpurine synthétique.

Or voici M. Rosenstiehl qui nous dit qu'en soumettant soit la pseudo-purpurine ou la purpurine à l'action des agents réducteurs les plus divers, on n'obtient jamais d'alizarine.

Il y a là deux résultats qui paraissent se contredire.

— M. Garrigou répond à une note de M. Filhol au sujet du principe sulfuré des eaux de Luchon. M. Garrigou se croit autorisé à dire que le principe sulfuré de l'eau Bayen de Luchon est bien un sulfhydrate de sulfure et non pas un monosulfure.

— M. Balbiani continue de combattre les opinions de M. Lichtenstein, qui prétend que les Phylloxeras abandonnent les vignobles, à certaines époques, pour aller pondre, sur les chênes à kermès des garrigues du Midi, les œufs destinés à donner naissance aux individus sexués. — Il promet un nouveau travail où il prouvera d'une manière plus évidente encore la dissemblance des individus que M. Lichtenstein confond.

— M. P. Thenard annonce que le phylloxera, par suite du bond subit qui l'a porté à Villié-Morgon, n'est plus qu'à 3 ou 4 kilomètres de la limite du département de Saône-et-Loire. — Le préfet s'est ému de cette enjambée et fait distribuer à des milliers d'exemplaires la photographie de l'insecte, afin que chacun puisse le surveiller et l'arrêter au passage. — La photographie joue décidément un grand rôle dans nos malheurs.

— M. Sophus Lie annonce à l'Académie qu'il a été chargé par le gouvernement norvégien de la publication des œuvres d'Abel : il la prie de vouloir bien lui permettre de consulter les manuscrits d'Abel qui sont en sa possession.

— Propriétés des implexes de surfaces, définis par deux caractéristiques; par M. Fouret.

— Sur la diffusion lumineuse ; par M. A. Lallemand.

— Sur la Warwickite. Note de M. J. Lawrence Smith.

— Du rôle des gaz dans la coagulation du sang (suite) (1); par MM. E. Mathieu et V. Urbain. — Mémoire très-curieux appuyé par des analyses nombreuses et concluantes, et qui prouvent une fois de plus que la chimie est seule capable d'éclairer le physiologiste et le

(1) Voir sa première note dans le numéro d'octobre, p. 944.

médecin. — MM. E. Mathieu et Urbain terminent ainsi leur seconde note : « Par conséquent, l'examen des différents mécanismes de la coagulation spontanée, survenue pendant la vie, établit une relation entre la formation des caillots fibrineux et l'accumulation de l'acide carbonique dans le sang, ou l'altération des organes chargés de l'éliminer.

— Du mouvement dans les stigmates bilabiés des scrophularinées, des bignoniacées et des sésamées; par M. E. Heckel.

— M. le général Morin présente la 6e livraison du tome IV de la *Revue d'artillerie* et en fait une rapide analyse.

Séance du 28 septembre. — La séance étant ouverte, M. le Président fait connaître à l'Académie que, pendant qu'elle était réunie lundi dernier, elle avait la douleur de perdre l'un de ses plus illustres membres, M. Elie de Beaumont, secrétaire perpétuel.

M. Elie de Beaumont a été frappé de la manière la plus inattendue, sans qu'aucun symptôme eût permis de prévoir le coup qui le menaçait, au château de Canon, en Normandie, où il était allé prendre quelques jours de repos au milieu de sa famille.

Ses obsèques ont eu lieu à Paris, le vendredi 25 septembre. L'Académie tout entière a accompagné jusqu'à sa dernière demeure le confrère auquel elle a voulu donner ce dernier témoignage de respect et de sympathie.

Des discours ont été prononcés.

M. le Président, se rendant l'interprète des sentiments de tous ses confrères, propose à l'Académie de lever immédiatement la séance.

L'abbé Moigno a fait à sa manière, dans *ses chers* Mondes, un éloge de l'illustre savant : « Il passait pour avare et ladre ; cependant, il m'appréciait beaucoup et m'a donné des preuves touchantes de l'intérêt qu'il portait à mon amour du travail et du progrès. »

Nous citons de mémoire, n'ayant plus le texte sous les yeux.

Séance du 5 octobre. — M. le Président de l'Institut invite l'Académie à désigner l'un de ses membres pour la représenter comme lecteur dans la séance publique annuelle des cinq Académies, qui doit avoir lieu le mercredi 28 octobre prochain.

— M. Cahours présente à l'Académie le tome II de la 3e édition de son *Traité de chimie organique*. Il n'en dit que du bien, afin d'être surtout agréable à son éditeur, qui, du reste, écoule ses petits volumes de 400 pages avec rapidité.

— Recherches sur les conditions de résistance des chaudières cylindriques; par M. H. Resal.

— Sur les valeurs exactes des angles et sur la tétratoédrie des cristaux de fer titané. Note de M. N. de Kokscharow.

— Une commission est nommée pour faire des propositions au sujet de l'emploi du legs fait à la compagnie par le maréchal Vaillant. On sait qu'il s'agit de 40,000 francs dont feu le maréchal a disposé en faveur de ses confrères afin qu'ils en fassent ce qu'ils voudraient. Nous proposons qu'on emploie le revenu de la somme à augmenter les jetons de présence. Mais nos rats de savants n'oseront pas, bien que ce soit sans doute le fond de leur pensée.

— Rapport sur la machine frigorifique par vaporisation de l'éther méthylique, imaginée par M. Ch. Tellier, et sur la conservation des viandes dans l'air froid par cet appareil; par M. Bouley. — Ce rapport très-bien fait mériterait certainement d'être reproduit *in extenso*, mais la place nous manque.

La commission approuve l'ingénieux procédé de conservation des matières organiques, et particulièrement des viandes de boucherie, dont M. Tellier a donné communication à l'Académie; elle l'a reconnu efficace dans les conditions où elle l'a vu appliquer; mais elle croit devoir faire toutes ses réserves sur les applications industrielles qui pourront en être faites. L'expérience seule peut prononcer sur sa valeur économique.

« Quel que soit l'avenir qui, à ce point de vue, puisse être réservé à ce procédé, votre commission, dit M. Bouley, vous propose d'adresser des remerciements (c'était bien le moins) à son inventeur pour la communication très-digne d'intérêt qu'il en a faite à l'Académie. »

— Sur la température du Soleil ; par M. Violle. — L'auteur donne à la température moyenne vraie de la surface du soleil une valeur de 2000 degrés. On aura de la peine à lui

faire augmenter ce chiffre, car il y revient sans cesse, et ses calculs ne lui donnent que 1550 degrés pour la température effective du soleil, correction faite de l'influence de l'atmosphère.

— Note sur le magnétisme (suite); par M. J.-M. Gaugain.

— Septième note sur la conductibilité des corps ligneux et autres corps mauvais conducteurs ; par M. Th. du Moncel.

— Recherches expérimentales sur les substances explosives; par MM. Roux et Sarrau. Note présentée par M. Rolland, et très-bien analysée et appréciée dans le feuilleton scientifique du *Journal des Débats* du 22 octobre dernier, dû à M. Henri de Parville. Aussi lui recommandons-nous de lire avec attention le Mémoire de M. Sprengel, que nous publions dans ce numéro.

— Sur un enregistreur à indications continues, pour la détermination de la loi de variation des pressions produites par les gaz de la poudre. Note de M. Ricq, présentée par le général Morin.

— Sur la synthèse de la purpurine et de quelques matières colorantes analogues; par M. A. Rosenstiehl. Cette nouvelle note traite surtout la question résolue par M. Lalande dont nous avons parlé plus haut. Voici comment s'exprime M. Rosenstiehl sur la note de M. Lalande, que nous avons reproduite dans notre numéro d'octobre, page 944 : « J'ai répété, aussitôt que j'en ai eu connaissance, les belles expériences synthétiques de M. de Lalande, et j'ai obtenu, en effet, de la purpurine identique à celle de la garance et à celle que j'avais obtenue par oxydation de la purpuro-xanthine.

Cette purpurine artificielle, obtenue par oxydation de l'alizarine, donne naissance par réduction, non pas à l'alizarine, mais à son isomère, la purpuroxanthine, laquelle, soumise à la méthode d'oxydation de M. de Lalande, reproduit la purpurine. Il est donc établi, par mes recherches et par celles de ce jeune chimiste (pas déjà si jeune), que deux substances isomères reproduisent par oxydation la purpurine, tandis que, inversement, la réduction de celle-ci ne donne naissance qu'à l'un des isomères, à celui qui est privé des propriétés de la matière colorante. »

Voici l'explication que nous demandions plus haut; on voit qu'avec des chimistes avisés il y a toujours moyen de tourner les difficultés.

La suite du mémoire de M. Rosenstheim n'est pas moins intéressante, mais nous trouvons que l'on commence à un peu trop compliquer cette belle alizarine découverte par Robiquet. — M. Rosenstheim nous parle en effet de quatre isomères de l'alizarine auxquels, dit-il, il convient d'ajouter un cinquième corps, la chinizarine.

— Nouvelles observations au sujet de la composition chimique des eaux de Bagnères-de-Luchon; par M. Filhol.

— Méthode de dosage du cuivre par les liqueurs titrées; par M. Prosper Lagrange. — Cette méthode, dit son auteur, repose : 1° sur la précipitation du cuivre, de ses solutions acides (sulfurique ou azotique), par la soude ou la potasse caustique; 2° sur la transformation de l'hydrate de deutoxyde de cuivre obtenu en hydrate cupropotassique ou sodique; 3° sur la réduction du sel cuprique en protoxyde rouge de cuivre anhydre, par une solution titrée de glucose pur. — Nous publierons *in extenso* cette Note, que nous a remise M. Lagrange.

— Examen comparatif et critique des hypothèses qui ont été proposées pour expliquer la figure des comètes et l'accélération de leurs mouvements; par M. H. Champion.

— M. G. Jean réclame l'invention de la machine pneumatique à mercure de M. de Las-Marismas.

— Sur la composition chimique comparative des diverses parties de la vigne saine et de la vigne phylloxérée; par M. Boutin.

— Expériences faites à Cognac, sur des vignes phylloxérées, avec le coaltar recommandé par M. Petit. Note de M. P. Mouillefert. — Les expériences n'ont pas répondu absolument aux espérances de M. Petit; cependant M. Mouillefert ajoute : « Le coaltar agit là où il peut pénétrer et tue l'insecte. »

— Expériences faites à Montpellier, sur des vignes phylloxérées, avec le même coaltar de M. Petit; par M. Adolphe Rommier. — Ces expériences ont été contradictoires; elles réussis-

sent d'un côté et pas de l'autre, ce qui tient à la diversité des terres qui laissent plus ou moins pénétrer le goudron; car, avant tout, comme le dit M. Dumas, il faut que les eaux pluviales servent de véhicule aux substances délétères, les disséminent et leur permettent d'atteindre le Phylloxera jusque dans les profondeurs du sol.

— Observations sur les points qui paraissent acquis à la science, au sujet des espèces connues du genre Phylloxera. Lettre de M. Signoret à M. le Secrétaire perpétuel.

— Réponse de M. J. Lichtenstein à M. Balbiani.

— Essai d'infection d'une vigne saine par la mise en contact du Phylloxera avec ses racines. Note de M. Delorme. — Résultat nul. La vigne se conserve intacte.

— Sur les moyens proposés pour combattre la propagation du Phylloxera, et en particulier sur la méthode de l'arrachage; par M. P. Naudin. — L'auteur revient sur ses anciennes critiques et paraît accepter aujourd'hui l'arrachage.

— Expériences sur un mode de traitement des vignes phylloxérées, par le suc d'euphorbe; par M. L. Balme. — Déchausser la vigne à une profondeur de $0^{m}.30$, prendre plusieurs tiges d'euphorbe coupées en morceaux (environ 3 hectogrammes), les mettre autour du pied de la vigne et les recouvrir avec de la terre, en ayant soin de tenir celle-ci un peu en contre-bas de la surface du sol, afin de faire un réservoir d'eau autour de la vigne, en cas de pluie. — Quand il pleut, l'expérience réussit parfaitement; mais, dans le cas contraire, il n'y a aucun effet.

— M. E. Ador annonce que le Phylloxera vient de se montrer dans une vigne située à Prégny (canton de Genève). M. Ador n'a pas tardé à être démenti par le Phylloxera lui-même. M. Ador propose l'emploi des écorces tannantes, avant ou après leur emploi en tannerie.

— M. L. Jourdan propose l'injection de diverses substances toxiques dans l'intérieur du cep. Il a fait quelques expériences qui ont donné des résultats, notamment avec l'essence de térébenthine.

— M. P. Lagrange propose l'emploi du polysulfure de baryum.

— M. Dumortier propose d'arroser la vigne avec un liquide composé de 1 kilogramme de sulfate de cuivre, 5 kilogrammes de sel marin, 200 grammes d'acide phénique, dissous dans 10 hectolitres d'eau.

Enfin, vingt-quatre nouveaux personnages proposent des moyens que le *Compte-rendu* passe sous silence.

— M. le Ministre des affaires étrangères transmet à l'Académie quelques détails complémentaires au sujet de la récente éruption de l'Etna. Ces détails lui sont transmis par le consul de France à Messine.

— M. Dumas annonce à l'Académie que les nouvelles déjà parvenues des quatre premières expéditions pour l'observation du passage de Vénus sont satisfaisantes de tous points.

Seule l'expédition, dirigée par M. Janssen, a éprouvé une tempête qui a un moment fait craindre pour elle; mais une dépêche rassurante a été adressée à l'Académie. Elle est ainsi conçue :

« Hong-Kong, 2 octobre, 7 h. 10 m. matin.

« Éprouvé grand typhon rade Hong-Kong, désastres; personnel et matériel saufs; repartons. » Janssen. »

— Sur la prétendue mer Saharienne; par M. A. Pomel; c'est une protestation *carrée* contre M. Roudaire.

— M. Virlet-d'Aoust, qui croit à cette prétendue mer, explique comment elle a pu disparaître.

— Sur la théorie des courbes dans l'espace à 12 dimensions; par M. C. Jordan.

— Électro-diapason à période variable. Note de M. E. Mercadier.

— Tube spectro-électrique ou fulgurator destiné à l'observation des spectres des solutions métalliques; par MM. B. Delachanal et A. Mermet.

— Note sur la sursaturation; par M. Lecoq de Boisbaudran.

— De l'action du brome sur quelques alcools. Note de M. E. Hardy.

— Note sur la production d'acide oxamique par l'oxydation du glycocolle; par M. Engel.

— Action de la chaleur sur le diphénylméthane et le phényltoluène, carbures isomères; sur les produits de réduction de la benzophénone; par M. Ph. Barbier.

— Curieuse association de grenat, d'idocrase et d'atolithe; par M. J. Laurence Smith. Note présentée par M. Des Cloizeaux.

— Observations météorologiques en ballon; par M. G. Tissandier.

— Sur des observations spectroscopiques, faites dans l'ascension du 24 septembre 1874, pour étudier les variations des couleurs du spectre; par M. W. Fonvielle.

— De la faible influence qu'ont exercée les eaux diluviennes sur la formation des vallées du bassin de Paris. Note de M. E. Robert.

Séance du 12 octobre. — L'énoncé du principe de la théorie du timbre est dû à Monge; par M. H. Resal.

— Lettre à M. Langley sur les mouvements tourbillonnaires; par M. Faye.

— Observations critiques sur l'emploi de la teinture ou de la poudre de gaïac pour apprécier la pureté du kirschenwasser; par M. Boussingault. — Cette Note ayant beaucoup d'intérêt au point de vue de l'hygiène et des relations commerciales, nous la publierons *in extenso*. Nous allons, en attendant, en donner le résumé suivant :

« Depuis quelques années, on recommande, pour reconnaître la pureté du kirschenwasser, une réaction déterminée par le gaïac, consistant en ce que la teinture ou la poudre de cette résine colore instantanément en bleu l'eau-de-vie de cerise non falsifiée; le kirsch artificiel, l'alcool aromatisé avec de l'eau de laurier-cerise ne se colorent pas par le gaïac.

M. Boussingault ne partage pas l'engouement des distillateurs pour le nouveau réactif, parce qu'il n'est nullement certain, et qu'en s'en rapportant à la réaction recommandée, le kirsch le plus pur pourrait être considéré comme étant falsifié, et l'eau-de-vie de prunes présenter le caractère du kirschenwasser d'excellente qualité, bien qu'elle n'en possédât ni l'odeur suave, ni le goût, ni, à beaucoup près, la valeur commerciale.

En outre, d'une très-intéressante observation qui est due à M. Bouis, il résulte que la coloration du kirsch par le gaïac provient de traces de cuivre apportées par les alambics.

Malgré cela, le commerce n'en persiste pas moins à repousser comme étant de qualité inférieure, comme falsifié, le kirschenwasser qui ne se colore pas.

M. Boussingault déclare avoir constaté que tout kirsch qui est coloré en bleu par le gaïac donne, avec le ferrocyanure de potassium, un précipité rouge brun de ferrocyanure de cuivre.»

— De la trépanation préventive et exploratrice dans les fractures de la table interne ou vitrée du crâne; par M. C. Sedillot.

— Présence du genre Lépisostée parmi les fossiles du bassin de Paris; par P. Gervais.

— Extraction linéaire externe simple et combinée de la cataracte; par M. R. Castorani.

— Détermination du rapport des cendres réelles aux cendres sulfatées, dans les produits de l'industrie sucrière; par M. Ch. Violette.

— Communication relative à la destruction du phylloxera; par M. Dumas. — Nous allons publier cette Note *in extenso*, vu son intérêt.

« M. Dumas pense que l'Académie accueillera avec intérêt deux communications qu'il est chargé de lui soumettre; elles donnent la solution scientifique et font prévoir, il faut l'espérer, la solution pratique du problème de la destruction du phylloxera.

L'Académie sait que les sulfocarbonates alcalins proposés comme agents destructeurs par M. Dumas ont été d'abord essayés dans son laboratoire : 1° relativement à leur action sur les plantes; 2° relativement à leur action sur les insectes. L'expérience a démontré que les plantes pouvaient supporter indéfiniment des arrosages avec une dissolution étendue de ces sulfocarbonates, tandis que des insectes placés au voisinage de substances imprégnées de leurs dissolutions ne tardaient point à périr.

Ces expériences, faites à Paris, ne pouvaient pas être effectuées sur le phylloxera. Il fut décidé qu'elles seraient poursuivies à Cognac.

M. Maurice Girard, , délégué de l'Académie, ayant reçu de M. Dumas une partie du sulfocarbonate de potassium préparé d'abord par les anciens procédés pénibles et coûteux connus des chimistes, s'assura que ce sel, déposé au fond d'un flacon et soigneusement séparé des

phylloxeras qu'on maintenait dans l'atmosphère libre du vase, déterminait bientôt leur mort; il le considéra comme un insecticide au moins comparable, par son énergie, au cyanure de potassium.

Dès lors, il s'agissait d'obtenir ce produit par des procédés moins coûteux. M. Dumas fit voir que, sans l'intervention de l'alcool qu'on avait cru indispensable, le sulfure de potassium dissous dans l'eau et le sulfure de carbone se combinaient directement, à l'aide de certains soins. Une fabrication en grand fut commencée sur ce principe, à l'usine Dorvault, et permit de fournir à bas prix les matériaux nécessaires à de nouvelles études.

M. Mouillefert, délégué de l'Académie à Cognac, fut chargé de les poursuivre. Il s'assura d'abord sur des vignes saines, en pots, qu'elles supportaient longtemps l'arrosage avec des dissolutions de ce sel sans en souffrir, et que dans les essais correspondants faits sur des vignes phylloxérées tous les insectes étaient tués en peu de jours.

D'autres expériences prouvaient qu'en plein champ des plantes très-diverses, arrosées avec des solutions de sulfocarbonate, n'en éprouvaient aucun dommage.

Ces essais répétés sur des vignes saines, en pleine terre, donnaient les mêmes résultats.

Sur des vignes phylloxérées, également en pleine terre, on constatait la destruction des phylloxeras d'une manière si rapide et si complète, que M. Mouillefert, entre les mains duquel tous les insecticides connus ont passé, n'hésitait pas à signaler le sulfocyanure de potassium comme le plus énergique qu'il eût rencontré.

Restait à déterminer la profondeur que le sulfocarbonate pouvait atteindre en pénétrant dans le sol ; à constater s'il était susceptible d'application aux vignes les plus âgées, comme il avait réussi sur des vignes en pots, ou sur des ceps jeunes ; à choisir, enfin, le mode d'application de cette substance.

M. Mouillefert démontre, dans le Mémoire qu'il fait parvenir aujourd'hui à l'Académie, quà la dose de 30 ou 40 grammes de sulfocarbonate de potassium sec, dissous dans l'eau et distribué dans des trous creusés au pied du cep, ce sel suffit pour détruire en quelques jours les phylloxeras sur des vignes âgées de cent ans et au delà, sans que leur végétation en souffre.

A côté de cette première solution du problème s'en place une seconde. On a souvent proposé d'employer le coaltar ou goudron de houille comme remède contre le phylloxera. M. Petit, à Nîmes, en a fait un usage considérable et diversement apprécié. Selon les uns, la solution du problème se trouvait complète dans ses larges essais ; d'autres, tout aussi compétents, exprimaient des doutes ou même contestaient l'action bienfaisante du goudron dans les circonstances où il en avait fait usage.

M. Balbiani, délégué de l'Académie, a jugé qu'il fallait reprendre la question et l'étudier par la méthode scientifique, en éliminant toutes les causes d'erreur et marchant, pas à pas, du connu à l'inconnu. Ses expériences ont pleinement confirmé les affirmations de M. Petit et justifié ses pratiques, à l'égard, du moins, du goudron déterminé dont il s'est servi.

L'industrie viticole, à qui seule appartient le soin d'en tirer parti, est donc en possession de deux moyens certains pour la destruction du phylloxera : les sulfocarbonates et le goudron de houille, dont M. Petit a fait usage. Sans doute, ce ne sont pas les seuls ; mais jusqu'ici aucun autre agent n'a été soumis aux études scientifiques, dont la marche rigoureuse permet seule de se confier aux résultats obtenus.

Si le coaltar, en général, est un produit accidentel que d'importants usages consomment et dont la production est limitée ; si le coaltar particulier que M. Petit recommande ne s'obtient qu'avec certaines qualités de houilles, les sulfocarbonates alcalins, préparés par les procédés directs que M. Dumas, d'un côté, et M. le baron Thenard, de l'autre, ont fait connaître, peuvent être obtenus en quantités quelconques, et, la consommation croissant, le prix de ces produits chimiques, loin de s'élever, diminuera. »

A la suite de cette Note, le *Compte-rendu* publie le détail des expériences envoyées par M. Mouillefert et par M. Balbiani.

— Suivent beaucoup d'autres communications sur des moyens employés, et dont le *Compte-rendu* ne mentionne que les noms des auteurs. Leur intérêt nous paraît d'ailleurs disparaître devant les deux moyens dont vient de parler M. Dumas. Nous croyons, en effet, qu'il faut se

décider à adopter de suite un remède, et ne pas se noyer dans de continuels procédés se renouvelant sans cesse. C'est dans ce but que nous avons demandé à M. Gélis, qui s'est beaucoup occupé des produits du soufre, de vouloir bien nous rédiger une Note sur la *fabrication industrielle* des sulfo-carbonates en général. Cette Note est prête, et nous la publierons dans notre prochain numéro.

— M. Le Bault de la Marinière adresse une Note relative aux ravages produits par une trombe, le 30 septembre 1874, à la Pouëze, commune de la Poitevinière (Maine-et-Loire). Dans une futaie de quatre-vingts ans, sur une étendue de 40 ares, les arbres ont été tordus ou brisés par le milieu ; plusieurs sont renversés et ont soulevé des masses de terre de 10 à 15 mètres cubes. Dans une futaie de cent cinquante ans, huit chênes ont été renversés. A 500 mètres de cette futaie, une allée de châtaigniers et de chênes a été détruite. Tout ce désastre s'est produit en moins de deux minutes, à quatre heures trente minutes du soir, sans pluie, sans orage ; on a cru cependant voir de loin un nuage très-bas, animé d'un mouvement de gyration.

— Sur l'emploi, comme tonomètres et interrupteurs électriques, d'électro-diapasons à période variable ; par M. E. Mercadier.

— M. Nordenskiold annonce à l'Académie qu'une souscription vient d'être ouverte par l'Académie des sciences de Stockholm, pour la publication des œuvres de Scheele. Cette publication contiendra, entre autres documents, une correspondance avec Bergmann et d'autres savants, qui paraît devoir être très-intéressante pour l'histoire de la chimie.

Il serait à désirer que, pour les œuvres d'Abel, qu'on vient aussi d'annoncer, et pour celles-ci, on adoptât le format de nos publications de l'Imprimerie nationale, in-4°, tels que Fresnel, Lavoisier, et autres comme Lagrange, édité par M. Gauthier-Villars.

Ajoutons, au sujet des œuvres de Scheele, dont l'Académie des sciences, de Stockholm, vient de proposer la publication à l'aide d'une souscription, que la Société des pharmaciens de Stockholm, dont notre honorable confrère Émile Genevoix est le correspondant, à Paris, a ouvert, de son côté, une autre souscription pour élever à ce savant, qui a jeté un si grand lustre sur la pharmacie et sur les pharmaciens, en général, de tous les pays, un monument digne de sa renommée.

Selon le vœu de la Société des pharmaciens de Stockholm, un monument serait élevé dans la ville où ce savant a passé la plus grande partie de sa vie, et si, après l'érection du monument, il restait un excédant de fonds suffisant, il serait employé à donner une édition convenable de tous les mémoires de Scheele.

On voit que le but de la Société des pharmaciens de Stockholm est, pour ce second point, conforme à celui de l'Académie des sciences du même pays.

Nous remettrons, en ce qui nous concerne, notre souscription à M. E. Genevoix, rue des Beaux-Arts, 14, qui les capitalise.

REVUE DES MÉTHODES D'ANALYSE DES PRODUITS INDUSTRIELS

Par M. A.-Gabriel Pouchet.

Dosage de l'acide phosphorique.

Il a été question à plusieurs reprises, dans ce journal (1), de la séparation et du dosage de l'acide phosphorique. Ces études ont eu pour but le dosage exact et rigoureux, mais aucune de ces méthodes ne peut être appliquée industriellement à cause du peu de rapidité de leur exécution.

Un procédé de dosage que l'on me paraît avoir un peu négligé, et qui donne cependant d'excellents résultats, même entre des mains peu expérimentées, lorsqu'il est exécuté dans certaines conditions, est celui proposé par Chancel. Il consiste à précipiter l'acide phospho-

(1) Voir les années : 1872, p. 212, 531, 423, 547, 1018 ; — 1873, p. 65 et suiv., 70, 302, 563.

rique dans une liqueur azotique par une solution de nitrate acide de bismuth. Les résultats sont très-exacts, et cette méthode est vraiment industrielle à cause de sa grande rapidité.

La liqueur de nitrate de bismuth se prépare en dissolvant 70 grammes de nitrate neutre cristallisé dans 200 grammes d'acide azotique à 1.25 et ajoutant à la liqueur la quantité d'eau nécessaire pour l'amener au volume de 1 litre. Chaque centimètre cube du réactif ainsi préparé précipite 1 centigramme d'acide phosphorique, soit environ $2^{cgr}.15$ de phosphate tribasique de chaux.

La liqueur dans laquelle on veut doser l'acide phosphorique doit être entièrement exempte de chlorures et de sulfates. On pourrait à la rigueur précipiter l'acide sulfurique par le nitrate de baryte, et le chlore par le nitrate d'argent ; mais il est préférable, à cause de la longueur des opérations et des lavages des précipités, d'employer la méthode suivante :

On combine l'acide phosphorique à la chaux, on isole cette combinaison qui est parfaitement insoluble, et l'on a, sous un petit volume, tout l'acide phosphorique contenu dans la liqueur primitive.

Pour cela, si la solution renfermant l'acide phosphorique ne contient pas de chaux, ou en contient une quantité insuffisante pour précipiter la totalité de l'acide phosphorique, on y ajoute une solution légèrement concentrée de chlorure de calcium, et on verse dans le mélange un petit excès d'ammoniaque.

Tout l'acide phosphorique se trouve alors précipité à l'état de phosphate tribasique de chaux, qui constitue un précipité d'un blanc grisâtre, d'aspect gélatineux, et qui se laisse facilement laver. On le recueille sur un filtre après l'avoir lavé une ou deux fois par décantation, à l'eau bouillante ; on calcine, et on traite le résidu par dix fois son poids d'acide azotique étendu du double de son volume d'eau. On fait bouillir pendant dix à quinze minutes et on filtre (1).

De cette façon, on redissout tout le phosphate de chaux et pas, ou presque pas, l'alumine et l'oxyde de fer qui auraient pu être précipités par l'ammoniaque, si la liqueur primitive contenait des sels de ces métaux. La solution filtrée renferme seulement des azotates et de l'acide phosphorique qu'il s'agit de doser. On y verse un léger excès de la solution de nitrate acide de bismuth, on porte à l'ébullition pendant au moins une demi-heure afin de laisser le phosphate de bismuth se former et se précipiter, et on filtre.

Le précipité a pour formule Bi^2O^5, PhO^5. Il doit être blanc, pulvérulent, et se déposer rapidement.

Il arrive parfois que le phosphate de bismuth a une couleur légèrement jaunâtre, due à une très-petite quantité de fer qu'il a entraînée. Lorsque cette teinte jaune est faible, il n'y a pas à s'en préoccuper ; mais si elle était un peu forte, l'essai serait à refaire.

Le méta et le pyrophosphate de bismuth sont, au contraire, volumineux et se déposent plus lentement. Lorsqu'on les fait bouillir quelque temps en présence d'un excès de la solution de nitrate acide de bismuth, ils se transforment intégralement en phosphate cristallin (2).

La solution du précipité obtenu par la chaux ne doit pas contenir un trop grand excès

(1) Il est bon, avant de redissoudre le précipité de phosphate de chaux, de prendre son poids. Cela fournira toujours une indication utile. Certains chimistes qui se sont occupés presque exclusivement de la question du dosage de l'acide phosphorique dans les engrais, et entre autres M. Bobierre, indiquent cet essai comme suffisant dans beaucoup de cas et l'appellent *essai commercial*. Nous avons pu nous convaincre que ce résultat est bien rarement suffisant, et que son contrôle par la liqueur de bismuth donne des nombres différant parfois de plus de moitié de celui obtenu par la première pesée. Ces différences sont surtout sensibles dans les engrais contenant des sels solubles, de l'alumine, du fer, des sulfates surtout. On précipite, en effet, tout ou la plus grande partie de ces corps par l'ammoniaque et on compte ce poids comme phosphate de chaux. Les agriculteurs et les industriels ne sauraient donc trop se mettre en garde contre les analyses exécutées à l'aide de la méthode dite *commerciale*.

(2) Cela se présente toutes les fois qu'on opère sur le phosphate précipité par l'ammoniaque dans une solution acide de produits osseux et que l'on a soumis à la calcination. Ce phosphate renferme alors du pyrophosphate de magnésie. De là, formation du pyrophosphate de bismuth qui est volumineux et dont la transformation en phosphate Bi^2O^3, PhO^5 ne s'opère que par l'ébullition en présence d'un excès de réactif précipitant.

d'acide azotique, autant pour ne pas s'exposer à redissoudre une petite quantité de phosphate de bismuth (quoique ce précipité soit tout à fait insoluble dans l'acide azotique très-étendu) que pour dissoudre le moins possible de produits autres que le phosphate de chaux.

Les résultats obtenus ainsi sont fort exacts, et l'exécution est très-simple et très-rapide. Je vais donner, avec quelques détails, les principales applications de ce procédé de dosage.

Dosage de l'acide phosphorique dans les engrais, les os, les noirs, les phosphates guanos, etc., superphosphates.

On prend un poids de matière pouvant fournir environ 5 grammes de cendres. On calcine pour détruire complétement la matière organique et traite le résidu par 100 centimètres cubes d'eau à laquelle on ajoute, par petites portions, de 5 à 10 grammes d'acide nitrique. On porte à l'ébullition, que l'on entretient pendant une vingtaine de minutes, puis on filtre et lave à l'eau bouillante. Tout l'acide phosphorique est contenu à l'état de phosphate de chaux ou de magnésie dans la liqueur filtrée. Il est inutile, dans les cas dont nous nous occupons, d'ajouter une solution de chaux, l'acide phosphorique étant à l'état de phosphate basique de chaux ou de magnésie dans les matières soumises à l'analyse. Dans les phosphates fossiles, la chaux est toujours en quantité plus forte que celle représentant 3 équivalents de base, par rapport à l'acide phosphorique. On ajoute un très-léger excès d'ammoniaque dans la liqueur filtrée, et on traite le précipité comme il vient d'être dit plus haut.

Nota. — Il est très-important de ne pas ajouter une trop grande proportion d'acide azotique aux 100 centimètres cubes d'eau avec lesquels on traite le résidu de l'incinération de la substance soumise à l'analyse.

D'une part, on dissout moins de sels étrangers au phosphate de chaux, puis, et c'est là le plus important, on évite la formation, par la saturation avec l'ammoniaque, d'une quantité assez considérable d'azotate d'ammoniaque, qui dissout d'une façon sensible le phosphate de chaux à l'état gélatineux.

Dans le cas où il s'agirait de l'analyse d'un phosphate fossile, il est nécessaire de remplacer l'eau aiguisée d'acide azotique par l'acide chlorhydrique concentré et employé seul. Un acide très-étendu attaque assez mal certains phosphates fossiles.

Après décoloration complète du résidu siliceux insoluble, on étend d'eau, filtre, lave à l'eau bouillante, précipite par l'ammoniaque, et continue l'opération comme précédemment.

Il faut seulement prolonger les lavages du précipité obtenu avec l'ammoniaque pour le débarrasser des sels étrangers, ce précipité étant beaucoup plus volumineux à cause de l'alumine et de l'oxyde de fer qu'il renferme.

Les guanos s'attaquent parfaitement avec l'acide azotique étendu de son volume d'eau. Il est nécessaire de leur ajouter un peu de la solution de chlorure de calcium, à cause du phosphate de potasse et du méta ou pyrophosphate de chaux qu'ils contiennent très-fréquemment.

Il est presque impossible, dans l'analyse de ces deux produits (phosphate fossile et guano), d'éviter une légère perte en acide phosphorique, due à la dissolution d'une petite quantité de phosphate de chaux dans les sels ammoniacaux qui se forment lors de la précipitation. Cette légère cause d'erreur sera d'autant moins forte que l'on aura chassé le plus possible l'acide en excès par l'evaporation.

Il est même indispensable d'évaporer complétement à sec au bain-marie le mélange d'acide avec certains phosphates fossiles et guanos. La silice qui reste en suspension dans la liqueur boucherait sans cela les pores du papier et arrêterait plus ou moins complétement la filtration. Après l'évaporation à siccité, la silice est parfaitement insoluble, et les liqueurs passent rapidement.

SUPERPHOSPHATES.

1° *Acide phosphorique soluble.* — On traite 5 grammes de substance par 100 centimètres cubes d'eau. On porte à l'ébullition, que l'on entretient pendant une dizaine de minutes, on laisse déposer et on filtre. Le résidu est traité de nouveau à l'ébullition par 100 centimètres cubes d'eau. On jette alors le tout sur le filtre, qui est ensuite bien lavé à l'eau bouillante. Si

le superphosphate sur lequel on opère est riche en acide phosphorique soluble, on porte à 500 centimètres cubes le volume de la liqueur filtrée, en attendant, pour parfaire ce volume, que la solution soit revenue à la température ambiante. On prélève sur ce volume 100 centimètres cubes qui représentent 1 gramme du superphosphate, on y ajoute 10 centimètres cubes environ de la solution concentrée de chlorure de calcium, on additionne le mélange, s'il est trouble, de quelques gouttes d'acide nitrique, et on verse dans la solution de l'ammoniaque. Tout l'acide phosphorique se précipite à l'état de phosphate de chaux qui est lavé, calciné, redissous comme nous l'avons déjà vu, etc.

2° *Acide phosphorique réduit* (1). — La partie insoluble restée sur le filtre, dans l'opération précédente, est introduite avec le filtre dans une fiole, et additionnée de 3 à 4 grammes d'oxalate d'ammoniaque, puis de 100 centimètres cubes d'eau. On porte à l'ébullition qui doit être maintenue pendant une demi-heure environ, puis on laisse déposer, filtre, et recommence le lavage avec 100 autres centimètres cubes d'eau. Finalement, le tout est jeté sur filtre et lavé à l'eau bouillante. La solution, additionnée d'acide nitrique et de chlorure de calcium, est traitée par l'ammoniaque, etc., etc.

Ici, il est nécessaire, quand on opère la redissolution du précipité formé par l'ammoniaque, d'ajouter un peu plus d'acide nitrique. L'oxalate d'ammoniaque employé en excès forme avec la solution de chlorure de calcium de l'oxalate de chaux, qui se dissout dans l'acide azotique et qui pourrait donner naissance à un précipité d'oxalate de bismuth si la liqueur n'était pas suffisamment acide.

3° *Acide phosphorique insoluble.* — On pourrait, pour doser l'acide phosphorique insoluble, se servir du résidu indissous de l'opération précédente. On aurait en solution, en opérant de cette manière, une grande quantité de sels étrangers dont la présence pourrait obliger à des lavages prolongés et fournir un volume de liqueur un peu considérable.

Il est mieux de prendre 1 gramme de la matière, le traiter à l'ébullition par l'eau et l'acide azotique, ajouter à la solution du chlorure de calcium, et continuer la série d'opérations que j'ai précédemment décrites.

On obtient alors un chiffre qui représente l'acide phosphorique total. On retranche de ce nombre celui des acides soluble et réduit, la différence donne la quantité d'acide phosphorique insoluble.

Certains superphosphates sont trop humides pour qu'il soit possible d'en prélever un poids de 5 grammes représentant bien exactement la moyenne de la masse à essayer, tels sont ceux que l'on essaye journellement à l'usine pour suivre la marche de la fabrication. On prélève, dans ce cas, un échantillon de 15 à 25 grammes aussi exactement fait que possible. On multiplie les lavages auxquels il faut toujours apporter, du reste, un grand soin, et on amène la liqueur filtrée à un volume connu. Il est facile ensuite d'en prélever un certain volume représentant 1 gramme ou 2 de la substance à analyser.

L'essai complet d'un superphosphate peut être fait de cette manière en trois heures au plus, et les résultats sont au moins aussi exacts que ceux fournis par le dosage au moyen du phosphate ammoniaco-magnésien.

Les nombreux essais que j'ai pu faire par cette méthode m'ont toujours entièrement satis-

---

(1) L'acide phosphorique réduit est celui qui repasse de l'état soluble à l'état insoluble. Sa transformation en acide insoluble n'est pas encore complète, et cependant il n'est déjà plus soluble. C'est l'acide *métaphosphorique*; son sel de chaux est $2\,CaO, HO, PhO^5$. Ce sel est transformé en $CaO, 2\,HO, PhO^5$ par l'ébullition avec l'ammoniaque.

Sous l'influence des agents atmosphériques, ce phosphate réduit est plus facilement assimilable que le phosphate insoluble. On a donc, à cause de ce fait, intérêt à connaître sa proportion, car dans les transactions commerciales il est compté comme phosphate soluble.

Ce corps prend naissance dans une fabrication défectueuse des superphosphates, principalement lorsque, après le traitement des phosphates par l'acide sulfurique, on n'a pas le soin d'étendre le produit en couche mince pour éviter son échauffement. La quantité de phosphate réduit qui prend alors naissance peut atteindre presque la quantité du phosphate rendu soluble sous l'influence de l'acide sulfurique. Au contraire, les superphosphates pour la fabrication desquels on a pris toutes les précautions désirables en contiennent à peine de 2 à 3 pour 100 en moyenne.

fait, et me permettent d'en garantir l'exactitude lorsqu'on suit bien exactement la marche que je viens de décrire.

En outre, je le répète, ce procédé de dosage est véritablement industriel à cause de sa grande rapidité d'exécution.

NOTE SUR LA SOLUBILITÉ DES PHOSPHATES.

Par M. Jules Joffre.

Le docteur Vælcker a étudié l'action que subit le phosphate de chaux soluble lorsqu'il est en contact avec différentes terres arables, et sa transformation plus ou moins rapide en phosphate insoluble.

J'ai cru intéressant de faire quelques recherches analogues et d'étudier spécialement l'action du carbonate de chaux sur le phosphate soluble, ainsi que l'influence de divers corps sur la conservation de la solubilité des phosphates en présence du carbonate de chaux.

En France, on admet en général que la transformation en phosphate insoluble, sous l'influence du carbonate de chaux de la terre arable, a toujours lieu pour les phosphates solubles de tous les engrais et qu'elle est immédiate.

De mes recherches il paraît résulter que les opinions généralement admises ont besoin d'être notablement modifiées pour les phosphates solubles associés à certaines matières.

Le phosphate acide de chaux pur ($CaO, 2HO, PhO^5$), mis en contact avec du carbonate de chaux en grand excès et en présence d'une grande quantité d'eau, perd sa solubilité. Mais cette réaction n'a pas lieu instantanément : il faut un certain temps pour la produire, et une petite portion du phosphate reste encore soluble pendant longtemps.

Naturellement, les mêmes phénomènes se produisent lorsqu'au lieu de phosphate acide de chaux pur, on prend un superphosphate, superphosphate qui, bien entendu, ne doit contenir que des matières minérales.

Si, au lieu de mettre en présence du carbonate de chaux le phosphate acide de chaux seul, on ajoute certaines substances, on arrive alors à des résultats différents.

J'ai opéré en mettant, pour $0^{gr}.110$ d'acide phosphorique à l'état de $CaO, 2HO, PhO^5$, 4 à 5 grammes de carbonate de chaux avec 250 grammes d'eau, et en laissant quelques jours en contact.

Dans ces conditions, sans ajouter aucune substance, il ne restait plus, au bout de quelques jours, sur les $0^{gr}.110$ mis en expérience, que $0^{gr}.014$ d'acide phosphorique soluble, *soit 21.8 pour 100.*

En ajoutant de l'oxalate de chaux, il restait après le même temps, sur les $0^{gr}.110$ d'acide phosphorique, $0^{gr}.43$ de soluble, soit *39.1 pour 100.*

En ajoutant du sulfate d'ammoniaque, sur les $0^{gr}.110$ d'acide phosphorique, $0^{gr}.034$ sont restés solubles, *soit 30.9 pour 100.*

Enfin, en ajoutant de l'oxalate d'ammoniaque, $0^{gr}.075$ d'acide phosphorique sont restés solubles, sur les $0^{gr}.110$ mis en expérience, *soit 68.2 pour 100.*

Un mélange d'oxalate de chaux et de sulfate d'ammoniaque agit comme l'oxalate d'ammoniaque.

Ces résultats montrent que les diverses substances essayées, mais surtout l'oxalate d'ammoniaque, ont la propriété de maintenir la solubilité des phosphates en présence du carbonate de chaux.

Les travaux de Malaguti et de Liebig avaient déjà fait voir l'importance de l'oxalate d'ammoniaque comme rendant soluble, dans les guanos, le phosphate qui s'y trouve à l'état de phosphate tricalcique ou insoluble.

Les expériences ci-dessus font voir que ce corps a en outre de l'importance comme donnant de la constance à la solubilité des phosphates.

L'étude de ces réactions, quoique encore incomplète, présente un certain intérêt, parce

que presque toutes les terres arables renferment du carbonate de chaux, soit qu'elles en contiennent naturellement, soit qu'il y en ait été ajouté par les chaulages et les marnages. Elle forme donc un des éléments dont on devra tenir compte lorsqu'on cherchera à expliquer les phénomènes qui se produisent dans la terre arable à laquelle on ajoute des engrais phosphatés.

J'ai essayé quelques engrais sous le rapport de la solubilité de leurs phosphates en présence du carbonate de chaux :

1° Un superphosphate ;

2° Le phospho-guano, qui est un guano traité par l'acide sulfurique ;

3° Le guano du Pérou.

1 gramme de superphosphate, contenant 0^{gr}.136 d'acide phosphorique soluble, mis en présence du carbonate de chaux, n'a plus conservé que 0^{gr}.030 d'acide phosphorique soluble, *soit 22.0 pour 100.*

1 gramme de phospho-guano, contenant 0^{gr}.157 d'acide phosphorique soluble, traité dans les mêmes conditions, a conservé à l'état soluble 0^{gr}.110 d'acide phosphorique, *soit 70.0 pour 100* (moyenne de plusieurs expériences).

Enfin, 1 gramme de guano du Pérou, contenant 0^{gr}.119 d'acide phosphorique, tant soluble qu'insoluble, mis en présence du carbonate de chaux, dans 250 centimètres cubes d'eau, a donné 0^{gr}.067 d'acide phosphorique soluble, *soit 56.3 pour 100.*

On voit donc que les guanos, soit bruts, comme le guano du Pérou, soit traités par l'acide sulfurique, comme le phospho-guano, conservent en bien plus grande proportion que les superphosphates la solubilité de leurs phosphates.

Nul doute qu'ils ne doivent cette propriété aux matières organiques qu'ils renferment, et notamment à l'acide oxalique.

Ces observations montrent que, dans l'estimation d'un engrais, il ne suffit pas de considérer la quantité de phosphate soluble qu'il contient, mais qu'il faut en outre tenir compte des matières qui en maintiennent la solubilité.

De la formation des mélasses.

Par M. Friedrich Anthon (de Prague).

Les chimistes ne se sont pas encore mis d'accord sur la cause de la formation des mélasses. Les uns considèrent que le sucre et un grand nombre de sels (le salpêtre) par exemple dissous dans la même liqueur, cristallisent simultanément et jusqu'à la dernière trace, sans laisser de mélasse. Ils admettent que les sels cristallisables ne déterminent pas la formation des mélasses et ne regardent comme propres à produire cet effet que les matières organiques incristallisables, matières gommeuses, colorantes et extractives, etc. Selon d'autres chimistes au contraire, les sels contribuent d'une manière importante à la formation des mélasses. Les calculs de rendements usités aujourd'hui reposent précisément sur cette base. On admet qu'une partie de sel enchaîne 5 parties de sucre à l'état de mélasse : hypothèse qui n'est pas scientifiquement démontrée et dont l'exactitude, relativement au sucre de betterave, ne se trouve confirmée que par hasard. Cependant on est allé plus loin encore dans cette voie, et l'on a supposé que *toutes* les matières, d'origine organique ou minérale, solubles dans l'eau ou dans la dissolution de sucre, contribuent à la formation des mélasses. Il y a enfin beaucoup de personnes qui groupent de la manière suivante « les éléments qui ne sont pas du sucre » : a : générateurs de mélasses ; b : indifférents ; c : contraires à la formation des mélasses.

Voici un fait à l'appui de ces opinions hétérogènes, *dont la troisième seule est pleinement confirmée,* savoir :

Le chlorure de calcium ajouté en faible quantité jouit de la propriété de diminuer la solubilité du sucre de canne dans l'eau et par suite de déterminer la cristallisation d'une quantité considérable de sucre de canne dissous à la température ordinaire. D'autre part et inversement, ce sel ajouté en grande quantité à la dissolution de sucre possède la propriété

d'empêcher la cristallisation d'un excès de sucre dissous à tel point qu'il n'en cristallise aucune trace, même au bout du'n temps très-long.

Une dissolution de 100 à 110 parties de sucre et de 8 à 12 parties de chlorure de calcium sec dans 50 parties d'eau abandonne facilement une grande quantité de sucre cristallisé lorsqu'on la laisse refroidir sans la troubler. Inversement une dissolution de 50 parties de sucre et de 85 parties de chlorure de calcium sec dans 100 parties d'eau dépose en refroidissant du chlorure de calcium parfaitement cristallisé. Le premier exemple prouve que le chlorure de calcium dans certaines circonstances n'empêche pas la cristallisation de sucre et le second que le chlorure de calcium peut se séparer en cristaux d'une dissolution de sucre, que le sucre, par conséquent, ne l'empêche pas de cristalliser. Ces deux faits considérés *isolément* justifient l'opinion *que le chlorure de calcium ne détermine pas la formation des mélasses.*

Que si maintenant on abandonne au refroidissement une dissolution préparée à chaud de 110 parties de sucre et de 38 à 40 parties de chlorure de calcium tout à fait sec dans 50 parties d'eau, cette dissolution devient bientôt épaisse et présente la consistance de la mélasse. Il ne s'en sépare pas, même au bout de plusieurs années, la plus légère trace de sucre. Cette dissolution ressemble tellement à de la mélasse que l'on s'y tromperait, si on la colorait en brun avec un peu de caramel. Il serait impossible d'en retirer le sucre industriellement et cependant ce sucre n'est accompagné que d'une matière considérée par beaucoup de chimistes comme *éminemment impropre à former de la mélasse* et par d'autres *comme favorable à l'obtention du sucre.* Ces deux limites, entre lesquelles le chlorure de calcium se comporte d'une manière si différente vis à vis du sucre, doivent comprendre un point intermédiaire pour lequel le chlorure de calcium, en quantité déterminée, se montrerait indifférent vis-à-vis du sucre.

Il est donc prouvé qu'*un seul et même corps* peut contribuer à la formation des mélasses, s'y montrer indifférent ou hostile. Il est donc impossible de grouper d'après ce caractère des éléments qui ne sont pas le sucre, car le chlorure de calcium, par exemple, pouvait être rangé dans les trois groupes.

Le chlorure de calcium, bien que cristallisable, peut, dans les circonstances indiquées, déterminer la formation des mélasses à un bien plus haut degré que d'autres matières étrangères. Cela est prouvé par ce fait que 38 parties de chlorure de calcium suffisent à transformer en mélasse 110 parties de sucre, tandis que dans la mélasse normale 38 parties d'éléments qui ne sont pas du sucre n'empêchent de cristalliser que 63 à 64 parties de sucre.

La cause de la propriété en vertu de laquelle le chlorure de calcium détermine la formation des mélasses est purement physique, et n'a rien de commun avec la chimie; il serait superflu de le démontrer. Cette propriété apparaît d'une manière bien nette lorsque la quantité de chlorure de calcium est suffisante pour que la dissolution de sucre devienne épaisse et presque compacte. Lorsqu'il n'y a que peu de chlorure de calcium, cette consistance ne s'oppose pas à la propriété que possède ce sel de diminuer la solubilité du sucre, parce que la dissolution est assez fluide pour pouvoir cristalliser. D'après ce qui précède, si les sels déterminent la formation de la mélasse, c'est de la même manière que pour toute autre substance qui se trouve avec eux dans la dissolution du sucre. L'exemple du salpêtre qui a été cité plus haut ne contredit pas cette assertion, car dans les fabriques de sucre on n'a pas de dissolution qui ne renferme absolument que du sucre et un seul sel cristallisable. Chaque matière étrangère contribue évidemment, bien que d'une manière inégale, à l'épaississement, de la mélasse en augmentant ainsi la production de cette dernière et par conséquent la perte de sucre.

Il est rare et peut être inouï qu'il y ait là une action chimique, qu'il y ait formation de combinaisons incristallisables et de combinaisons chimiques en général entre le sucre et les autres matières. Ces derniers n'agissent que par leur présence et leur totalité, de même que dans les lessives-mères des fabriques de produits chimiques. La mélasse est la « lessive-mère » des fabriques de sucre. Il n'y a pas de combinaison chimique entre le sucre et les autres matières ou bien, s'il y en a, elles ne sont qu'accessoires : cela est prouvé par la constitution normale de la mélasse (50 parties de sucre, 30 de non-sucre et 20 parties d'eau), et par un fait que j'ai constaté et que j'ai déjà relaté dans le *Dingler's Polytechnisches journal,*

année 1868, volume CLXXXIX, page 242. Je veux rappeler que le sucre dissous en excès dans la mélasse a pu cristalliser lorsqu'on a fait disparaître la consistance pâteuse. Cet excès de sucre était donc à l'état libre et non pas à l'état de combinaison chimique dans la mélasse.

Sur la préparation de la safranine.

Par M. Adolphe Ott (de Berne).

La meilleure manière de préparer la safranine consiste à traiter, par l'acide arsénique sirupeux, les combinaisons azotées que l'on obtient en faisant réagir l'acide nitreux sur les huiles lourdes d'aniline, qui renferment de la toluidine et dont le point d'ébullition est compris entre 198-200° centigrades : procédé analogue à celui que l'on emploie pour préparer la fuchsine; mais il faut, pour la safranine, opérer à plus basse température. On obtient également la réaction qui produit la safranine, lorsque l'on substitue l'acide nitrique à l'acide arsénique, mais le rendement n'est jamais satisfaisant. Il faut sans doute attribuer cette infériorité à la formation du phénol et de ses dérivés nitrés. De l'acide picrique se produit, dans ce cas, en grande quantité. Ce fait a été observé par Wekker et Ad. Kopp, au laboratoire du Polytechnicum fédéral. Il est facile, d'après ces chimistes, de reconnaître par l'odorat la modification volatile du mononitrophénol. Lorsque l'on oxyde avec du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique, il se forme immédiatement des produits résineux, mais il est probable qu'on arriverait à de meilleurs résultats, si l'on opérait en présence de l'acide acétique.

Revenons maintenant à la description du procédé que nous avons mentionné en commençant. Il est très-important d'éviter, autant que possible, la formation de l'acide hypoazotique, parce qu'une partie considérable de l'huile lourde d'aniline se transforme alors, par oxydation, en une matière blanche, cristalline, et que la production de la matière colorante se trouve ainsi notablement diminuée. M. Durand, de Bâle, manufacturier bien connu, a observé, lui aussi, cette matière cristalline (ainsi que M. le professeur Kopp me l'a communiqué) et il a émis l'opinion que ce corps cristallin se transforme en matière colorante; mais il n'en est pas ainsi, car la dissolution ne se colore pas à l'air et elle ne se colore pas davantage sous l'influence des agents oxydants.

Pour la préparation du gaz nitreux, on se sert avantageusement d'un mélange d'une partie d'amidon et de 8 parties d'acide nitrique que l'on chauffe dans un matras au bain-marie. Avant d'introduire ce gaz dans l'huile, on le fait passer à travers de l'acide sulfurique; il ne faut pas le laver dans l'eau, car la vapeur entraînée décomposerait les combinaisons bi-azotées. Lorsque le liquide est brun marron et cristallise sur un verre de montre, on peut procéder à l'oxydation; j'ai pris, à cet effet, pour 100 parties d'huile dont le point d'ébullition était très élevé, 90 parties d'acide arsénique à 72 pour 100, c'est-à-dire la moitié environ de la quantité employée par Girard et de Laire pour la préparation de la fuchsine (voir *Bolley's Technologie*, V^e^ volume, 2e livraison, page 288). Lorsqu'on observe les proportions indiquées par cet auteur pour la préparation de la fuchsine, l'oxydation est beaucoup trop rapide, et il y aurait lieu de rechercher si l'on ne réussirait point en employant le corps oxydant en quantité beaucoup plus faible que celle indiquée ci-dessus. Pour éviter que la masse ne s'échauffe trop rapidement, on introduit l'acide arsénique peu à peu, puis on chauffe au bain de sable, jusqu'à ce qu'une coloration violette apparaisse; en agitant le ballon, on voit le liquide violet découler le long de ses parois.

D'après une notice de Reimann (*Færberzeitung*, 1871, n° 41), il suffirait, pour obtenir la safranine, de chauffer, pendant cinq minutes, avec de l'acide arsénique. Il est possible qu'il en soit ainsi, lorsqu'on opère, dans un verre à réactif. J'ai trouvé qu'en opérant sur 50 grammes de matière, il faut au moins deux heures.

On fait ensuite bouillir avec de l'eau calcaire, dans laquelle la matière colorante violette est insoluble, et, pour séparer le dépôt qui s'est formé, on verse le tout sur des filtres de laine sur lesquels se trouve une couche de sable, on sature légèrement par l'acide chlorhydrique, et on ajoute du chlorure de sodium en excès. La safranine qui se précipite est purifiée ensuite en la redissolvant dans l'eau acidulée et en la reprécipitant par le chlorure de sodium. On obtient alors la matière colorante tout-à-fait pure.

On sait que, dans le commerce, on trouve deux qualités de safranine : la safranine ordinaire et une autre qui tire sur le jaune. Cette dernière doit-elle cet aspect à de l'acide picrique incorporé à dessein dans la matière colorante, ou bien à une très-faible quantité du corps ci-dessus mentionné, qui colore le papier à filtre en jaune intense? Il serait intéressant d'élucider cette question par des recherches spéciales. Quant à cette substance, remarquons qu'on peut l'observer sur les parois du matras, lorsqu'on laisse refroidir le contenu. On peut l'obtenir par le procédé suivant, à l'état de pureté. On traite la masse par l'eau bouillante, on filtre à travers du sable pour séparer les matières résineuses, on laisse refroidir, on presse les aiguilles qui se déposent, et on les fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'eau.

On traite ensuite par l'éther et l'on extrait à l'aide de ce dissolvant une huile brun jaunâtre qui n'est pas de l'aniline. La combinaison ainsi purifiée se dissout facilement, à froid et à chaud, dans l'eau et dans l'alcool; elle se décompose, lorsqu'on la chauffe légèrement, en abandonnant une masse brune, résineuse, qui se boursoufle beaucoup et qui brûle complétement dans le tube à réactif. Les cristaux sont tout à fait incolores et leur dissolution ne se colore point à l'air. Elle présente une réaction acide, mais elle ne contient pas d'acide nitrique. Elle est soluble dans l'acide sulfurique concentré et elle est décomposée par les alcalis. Elle donne aussi la réaction de l'azote; cependant une analyse élémentaire, exécutée avec toutes les précautions possibles, n'a pas permis d'en formuler la composition. Je me propose de continuer mes recherches à ce sujet.

BREVETS D'INVENTION.

Brevet d'invention, pris le 19 Juin 1874, N° 103972, par le Sieur Ch. Girard,

Pour la préparation de matières colorantes bleues, dérivées de la méthyldiphénylamine, de l'éthyldiphénylamine, de l'amyldiphénylamine.

(monamines tertiaires mixtes.)

Ces monamines tertiaires mixtes se transforment, sous l'influence d'un grand nombre d'agents oxydants ou déshydrogénants, en matières colorantes. Parmi ces agents, je signalerai particulièrement, pour transformer ces bases en matières colorantes bleues, l'acide oxalique, soit que l'on fasse réagir ce dernier sur la base prise à l'état de pureté, soit qu'on le fasse réagir sur le mélange des bases entre elles.

Dans une cornue en fonte émaillée, chauffée au bain d'huile, je maintiens à une température de 110 à 115 degrés, pendant dix à quinze heures, un mélange de 10 kilogrammes de méthyldiphénylamine et 20 à 30 kilogrammes d'acide oxalique. Pendant la réaction, il se dégage de l'eau, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et un peu d'acide formique. La masse devient épaisse et entièrement mordorée. On coule la masse dans cet état et on procède à sa purification (1).

En employant l'éthyldiphénylamine, on obtient un bleu plus riche en nuance qu'avec la méthyldiphénylamine; avec l'amyldiphénylamine, le bleu est beaucoup plus vert que celui obtenu avec les autres bases.

Pour purifier les matières colorantes préparées avec ces différentes bases, j'enlève d'abord

(1) Nous signalerons également les additions prises au brevet français, pris par MM. Girard et de Laire, pour la préparation de la diphénylamine et pour son application à la préparation de produits employables en teinture et impression, pris le 21 mars 1866, sous le n° 70876. Ces additions ont déjà été données dans le *Moniteur scientifique* de 1869, pour la transformation de la méthyldiphénylamine avec l'acide oxalique en matières colorantes bleues (addition du 30 juin 1869); et de la patente anglaise, prise le 18 décembre 1869, pour la transformation de la méthyldiphénylamine en matière colorante bleue, ainsi que la transformation en matières colorantes des monamines aromatiques secondaires mixtes, au moyen de mélanges oxydants employés pour transformer l'aniline en noir. Cette patente est prise au nom de M. Tomlinson Bonsfield, le 18 décembre 1869, sous le n° 3675.

Enfin, pour la description de la préparation de la diphénylamine, nous renvoyons au *Moniteur scientifique* de 1866.

l'excès d'acide oxalique par des lavages à l'eau, puis l'excès des monamines tertiaires mixtes par des traitements à l'alcool étendu d'eau, au pétrole ou à l'éther, véhicules dans lesquels le bleu est à peine soluble et même complétement insoluble.

Le bleu ainsi purifié peut être livré à l'industrie; il est soluble dans l'alcool concentré, l'acide acétique, etc.

Ces différentes matières colorantes bleues, chauffées pendant quelques heures avec 2 à 5 parties d'acide sulfurique concentré, à 100 ou 110 degrés, suivant les combinaisons que l'on désire préparer, fournissent des acides sulfoconjugués dont les sels d'ammoniaque, de soude ou de potasse sont solubles dans l'eau.

Ils s'appliquent très-facilement, en teinture, sur la soie, la laine et le coton.

En résumé, j'entends breveter la transformation des monamines tertiaires mixtes, méthyldiphénylamine, éthyldiphénylamine, amyldiphénylamine, en matières colorantes bleues au moyen de l'acide oxalique.

Brevet d'invention, pris le 19 Juin 1874, n° 103973, par le Sieur Ch. Girard,

Pour la préparation des monamines secondaires, tertiaires et tertiaires mixtes, par l'action des chlorures à radicaux alcooliques à l'état naissant sur les monamines primaires et secondaires.

Préparation des monamines secondaires et tertiaires.

On introduit dans un autoclave en fonte émaillée, d'une capacité d'au moins 300 litres :

Aniline pure	100	kilogrammes.
Acide chlorhydrique (densité : 1.17)	120	—
Alcool méthylique pur	38	—

On chauffe et maintient la température, pendant quatre à six heures, à 190-200 degrés; la pression ne dépasse pas 15 à 20 atmosphères. Après ce temps, on purge par la soupape afin de faire tomber la pression, puis on traite la masse par une solution aqueuse de soude; on agite, laisse reposer, on décante et distille.

On peut, au moyen d'un tube faisant l'office d'un siphon et maintenu par un pas de vis au couvercle de l'autoclave, en ouvrant un robinet, profiter de la pression pour vider l'autoclave, puis le recharger de suite, sans avoir besoin de faire à chaque opération le joint.

Pour obtenir de bons résultats, il faut que l'alcool et l'acide chlorhydrique soient en léger excès; on produit ainsi du chlorure de méthyle, par exemple, qui réagit directement sur la base à méthyler.

Le produit résultant de la réaction est de la méthylaniline contenant une petite quantité de diméthylaniline.

Pour préparer les monamines tertiaires, telles que la diméthylaniline, la diéthylaniline, il suffit de doubler la proportion d'alcool; pour la diméthylaniline, il faudra employer 76 kilogrammes d'alcool méthylique, par exemple.

Préparation des monamines tertiaires mixtes.

(Méthyldiphénylamine, éthyldiphénylamine, amyldiphénylamine.)

On chauffe dans un autoclave en fonte émaillée, d'une contenance de 300 litres environ :

Diphénylamine	100	kilogrammes.
Acide chlorhydrique (densité : 1.17)	68	—
Alcool méthylique pur	24	—

L'opération dure dix à douze heures environ, la température est maintenue pendant ce temps entre 250 et 280 degrés, la pression est de 10 à 15 atmosphères; on décante sous pression, puis on traite le produit par une solution aqueuse chaude de soude caustique, on décante, puis on distille.

Pour préparer l'éthyldiphénylamine, on opère, comme il est dit plus haut, en remplaçant l'alcool méthylique par l'alcool éthylique dont on prendra 30 à 32 kilogrammes, les proportions d'acide et de base restant les mêmes.

L'éthyldiphénylamine est un liquide huileux distillant vers 297 degrés; avec l'acide nitrique, elle donne une coloration violet rouge, se dissolvant dans l'eau en cramoisi, avec un

grand nombre d'agents oxydants ou déshydrogénants ; cette base donne des matières colorantes.

L'amyldiphénylamine se prépare par la même méthode ; la proportion d'alcool amylique à employer est de 56 kilogrammes. C'est un liquide huileux, distillant vers 330 à 340 degrés ; l'acide nitrique produit une coloration bleu ardoise ; cette base est également susceptible de fournir des matières colorantes.

En résumé, j'entends breveter le procédé décrit, permettant l'application des chlorures à radicaux alcooliques à l'état naissant sur les monamines primaires et secondaires.

CH. GIRARD.

Paris, le 19 juin 1874.

TRADUCTION DE LA PATENTE ANGLAISE, PRISE LE 17 OCTOBRE 1866, N° 2686, PAR MM. CH. GIRARD ET DE LAIRE.

L'invention a pour objet les perfectionnements dans la fabrication des matières calorantes bleues. A cet effet, je prends la diphénylamine, préparée avec l'aniline commerciale, ou un mélange de diphénylamine avec ses homologues, et je la mélange avec le sesquichlorure de carbone dans la proportion de 2 parties en poids de diphénylamine et 3 parties de sesquichlorure de carbone. Je chauffe le mélange à la température de 140 à 180° centigrades, pendant plusieurs heures, jusqu'à ce que la masse soit transformée en une matière bronzée facilement pulvérisable.

Le produit pulvérisé est traité par le pétrole léger, la benzine, etc., dans lesquels la diphénylamine est soluble. La matière colorante est dissoute alors par l'alcool éthylique ou méthylique filtrée, puis précipitée par l'acide chlorhydrique. Au lieu d'employer le sesquichlorure de carbone, je puis me servir de l'acide oxalique, d'acide arsénique et de perchlorure de naphtaline, qui donnent également avec la diphénylamine et ses homologues des matières colorantes bleues, en suivant un procédé similaire à celui déjà décrit.

L'acide oxalique peut être mélangé avec l'acide sulfurique ou peut être employé seul. Dans ce cas, il faut que la température soit plus basse que celle déjà indiquée. Dans la patente complète, il est dit : « Les proportions que je préfère sont parties égales de diphénylamine commerciale et d'acide oxalique. La température est maintenue de 110 à 120 degrés, pendant trois à cinq heures. »

Il est très-important de ne pas chauffer plus haut, sans quoi la matière colorante peut être détruite.

Quand la matière colorante a atteint le maximum, on traite la masse par l'eau, afin d'enlever l'excès d'acide oxalique ; puis par la benzine, afin d'enlever l'excès de diphénylamine. On achève la purification par un traitement à l'alcool et une précipitation par l'acide chlorhydrique.

En résumé, je réclame la transformation de la diphénylamine au moyen du sesquichlorure de carbone en matière colorante bleue.

Je réclame également la transformation de la diphénylamine par l'acide oxalique en matière colorante bleue par le procédé décrit. Signé : CH. GIRARD.

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Dictionnaire industriel A L'USAGE DE TOUT LE MONDE, OU LES 100,000 SECRETS ET RECETTES DE L'INDUSTRIE MODERNE (Ouvrage terminé).

Le *Dictionnaire industriel* a été publié en vingt-deux livraisons, qui se vendent séparément 1 franc. Il forme 2 volumes grand in-18, contenant 1,600 pages, caractères compacts, petit texte, avec intercalation de 673 figures descriptives. — Prix : 20 francs.

Chez M. E. LACROIX, libraire-éditeur, rue des Saint-Pères, 54, à Paris.

Traité de chimie générale élémentaire ; par M. A. CAHOURS. — Chimie organique, tome II, 3e édition in-18. — Il reste encore un volume à paraître. — Chez M. GAUTHIER-VILLARS, quai des Grands-Augustins, Paris.

LES GRANDES USINES

PAR TURGAN

ÉTUDES INDUSTRIELLES EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

Dix forts volumes renfermant un grand nombre de Planches explicatives et de Gravures sur bois, d'après la photographie.

Cette importante Publication, sous la forme de monographies, a réuni les documents historiques et techniques les plus intéressants et les plus nouveaux sur l'industrie moderne.

Ces Études pratiques, prises sur nature, peuvent être lues par les gens du monde, toujours un peu effrayés par la forme sévère des travaux purement scientifiques; les savants et les industriels y trouveront d'utiles renseignements sur tous les sujets qui les intéressent.

Les principales industries décrites sont :

Les Gobelins.
Les Moulins de Saint-Maur.
Le Creusot.
L'Imprimerie nationale.
La Papeterie d'Essonne.
Sèvres.
Derosne et Cail.
Filature Pouyer-Quertier.
Savonnerie Arnavon.
La Monnaie.
Manufacture nationale des Tabacs.
Saint-Gobain.
Boulangerie des Hôpitaux.
Usines à Gaz de Paris.
Cristallerie de Baccarat.
Impressions Dollfus-Mieg.
Aciéries Petin et Gaudet.
Draperie Charles Flavigny.
Taillerie de Diamants d'Amsterdam.
Manufactures d'Armes de Liége.
Manufacture d'Armes de Châtellerault.
Fonderie de Canons de Ruelle.
Manufacture d'Indret.
Fonderie de Canons et Aciéries de Krupp.
Filature de Soie Blanchon.
Tissage de Soie Bonnet.
Verreries de la Loire.
Et. Japy, à Beaucourt.
Reims.
Caoutchouc Guibal.
Capsulerie Gevelot.
Teinturerie Boutarel.
Verreries de Venise et de Murano.
Mines et Usines de la Haute-Silésie : Fer, — Houille, — Zinc, — Plomb, — Argent.
Soieries de Tours.
Fabrique de Matières colorantes de A. Poirrier, à Saint-Denis.
Fabrique de Canons et Mitrailleuses du colonel de Reffye.
Ferme expérimentale du Brizay.
Emploi des Machines agricoles nouvelles et des principaux Engrais industriels.

Prix du volume : 12 francs ; — de la collection complète : 100 francs

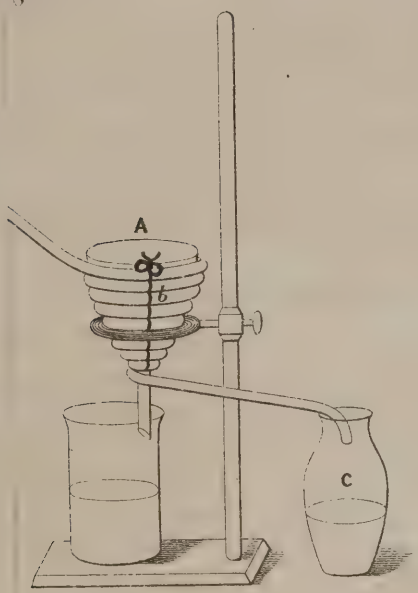
Chez Michel LÉVY frères, éditeurs, rue Auber, n° 3, à Paris.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

47926 PARIS. — Typographie de Ves RENOU, MAULDE, et COCK, rue de Rivoli, 144.

)IRES.

ig. 4.



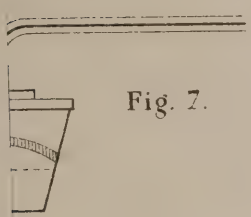


Fig. 7.

Lith F Hermet 7 Pas Dauphine Paris

APPAREILS A L'USAGE DES LABORATOIRES.

Moniteur Scientifique_Novembre 1874.

Fig. 1.

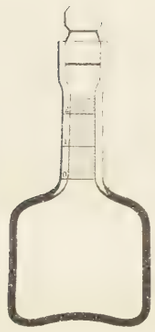


Fig. 2.

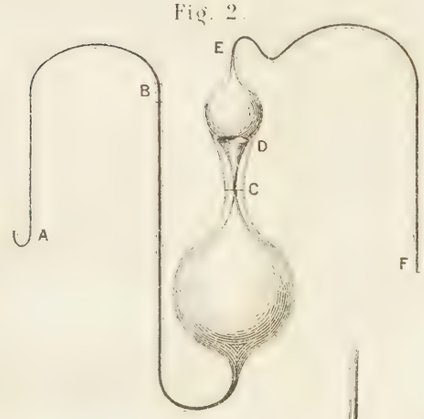


Fig. 3.

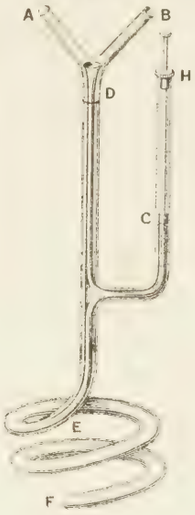
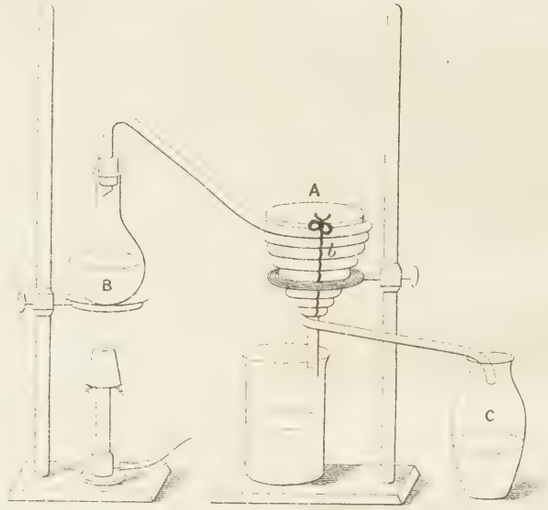


Fig. 4.



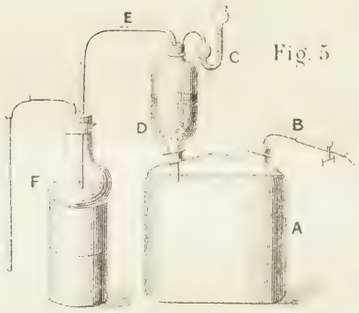


Fig. 5

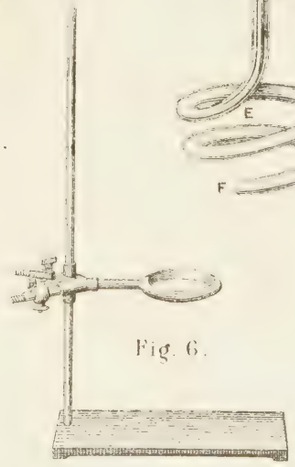


Fig. 6.

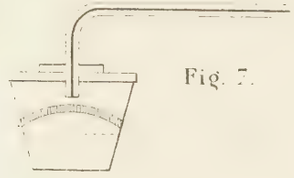


Fig. 7.

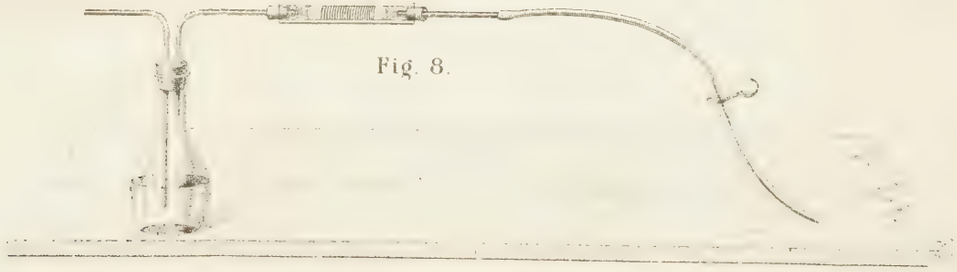


Fig. 8.

LE MONITEUR SCIENTIFIQUE-QUESNEVILLE. 1073

JOURNAL DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES.

Travaux publiés à l'étranger.

COMPTE-RENDU DES ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES.

JOURNAL MENSUEL.

ABONNEMENTS : **20** fr. par an FRANCO pour la France, **25** fr. pour l'étranger et **30** fr. pour pays d'outre-mer. — Chaque livraison : **2** francs.
On s'abonne chez M. le docteur QUESNEVILLE, rue de Buci, 12, à Paris.

396e Livraison. DÉCEMBRE. Année 1874.

Avis aux Abonnés.

Nous prions nos Abonnés de la France et de l'étranger de vouloir bien faire renouveler de suite, par leurs correspondants, leur abonnement pour 1875, le premier numéro de l'année prochaine devant paraître dans les premiers jours de janvier. — Les Abonnés d'Alsace-Lorraine peuvent s'abonner directement à nous, en nous faisant parvenir le montant de leur abonnement de 25 francs. Ils recevront alors, *sans retards*, les numéros par la poste. Dr Q.

SOMMAIRE.

Pages

Académie des sciences..... 1075

SÉANCE DU 19 OCTOBRE. — Observations de l'éclipse solaire du 10 octobre 1874, avec le spectroscope ; par le Père Secchi. — Sur la dissociation des sels hydratés ; par M. H. Debray. — Sur la condensation magnétique dans le fer doux ; par M. A. Lallemand. — Hypothèse sur l'éther impondérable et sur l'origine de la matière ; par M. Martha-Beker. — Sur la distribution du sucre dans la betterave ; par M. Ch. Violette. — Observations relatives à une note de M. Rommier ; par M. Balbiani. — Influence de la température sur le développement du Phylloxera ; par M. Maurice Girard. — Nouvelles de l'expédition pour le passage de Vénus. — Recherches de M. Ditte, de MM. Paquelin et Jolly. — M. Garrigou, etc., etc..... 1075

SÉANCE DU 26 OCTOBRE. — Sur la ration moyenne de l'habitant des campagnes en France ; par M. Hervé-Mangon. — Sur la composition et les propriétés physiologiques des produits du goudron de houille ; par M. Dumas. — De la fermentation des pommes et des poires ; par MM. G. Lechartier et F. Bellamy. — Absorption des gaz par les fils de fer recuits au rouge, etc. ; par M. Sevoz. — Sur le perbromure d'acétylène ; par M. Bourgoin. — Sur la décomposition de quelques sels dans l'eau ; par M. Ditte, etc., etc..... 1078

SÉANCE DU 2 NOVEMBRE. — Nouvelles observations sur les lis ; par M. Duchartre. — Recherches sur la dissociation des sels cristallisés ; par MM. Favre et Valson. Oubli des travaux de feu Persoz. — Voyage de M. Victor de Lesseps. — Traitement rationnel de la phthisie pulmonaire ; par M. Pietra Santa. — Mort du général Laplace. — Rapports sur la publication des documents inédits de l'histoire de France. — Note à propos de la boussole circulaire de M. Duchemin ; par M. E. Muller. — Sur les lois du mouvement de vibration des diapasons ; par M. Mercadier, etc., etc..... 1080

Pages

Séance du 9 Novembre. — Un télégramme de M. Janssen. — Nomination d'un secrétaire perpétuel. — Sur l'acide dioxymaléique ; par M. E. Bourgoin. — Études relatives au Phylloxera ; par M. A. Baudrimont. — Lampe à sulfure de carbone et à bioxyde d'azote ; par MM. Delachanal et Mermet. — Note de M. Dareste. — Réponse à une note de M. Muller au sujet de la boussole circulaire ; par M. Duchemin..... 1084

Séance du 16 Novembre. — Sur une nouvelle classe de composés organiques, les carboxyles, et sur la fonction du camphre ordinaire ; par M. Berthelot. — Des plaies du trépan et de leur pansement ; par M. C. Sédillot. — Étoiles filantes. — Sur l'influence électrique ; par M. P. Volpicelli. — Action exercée sur les spectres des gaz raréfiés par un électro-aimant ; par M. J. Chautard. — L'appareil circulatoire des oursins. — Fabrication du papier au moyen du gombo ; par M. Ed. Landrin. — Sur la composition de l'air de la vessie natatoire des poissons ; par M. A. Moreau. — Insalubrité de la Seine ; par M. Boudet. — Histoire des mathématiques ; par M. F. Hœfer. — Proposition de M. Chasles à ce sujet. — Sur la mutabilité des germes microscopiques, etc ; par M. J. Duval, etc., etc..... 1088

Les produits chimiques à l'Exposition universelle de Vienne (suite et fin de la Section II) ; par M. Emile Kopp..... 1092

Dosage de l'acide nitreux dans l'eau potable ; par M. F. Fischer..... 1100

Leçons sur la fabrication de la bière, considérée au point de vue chimique (suite) ; par M. le docteur J. Graham..... 1104

Sur quelques propriétés des soies teintes en noir chargé ; par M. J. Persoz..... 1113

Sur la préparation industrielle du sulfocarbonate de potasse ; par M. A. Gélis..... 1117

Comptes-rendus des mémoires publiés dans le Bulletin de la Société chimique de Berlin ; par M. F. Reverdin..... 1121

Préparation de la résorcine au moyen de la binitrobenzine : par MM. Wurster et Nœtting. — Sur les matières colorantes prenant naissance par l'action de l'acide nitreux sur les phénols ; par M. C. Liebermann. — Action de l'acide sulfurique sur les anilines substituées ; par M. Georges-A. Smyth. — Oxydation de l'acide orthotoluylique en acide phtalique ; par M. W. Weith. — Sur quelques dérivés du phénanthrène ; par M. Ostermayer. — Sur l'acetnaphtylène ; par M. Blumenthal. — Préparation du stilbène et de quelques-uns de ses dérivés ; par M. C. Lorenz. — Nouveau mode de formation de l'acide phtalique ; par MM. Weith et Bindschedler. — Sur la thiobenzine et la thio-aniline ; par M. Krafft. — Sur les produits secondaires dans la préparation du benzyltoluol ; par MM. Weber et Zincke. — Sur l'acide phénylène oxaminique ; par M. Klusemann. — Sur une matière colorante analogue au rouge de Magdala ; par M. Lecco..... 1121

Sur la préparation de l'alizarine artificielle ; par M. Adophe Ott..... 1131

Lettre sur la fabrication de l'orseille..... 1133

Applications de l'indigo ; par M. A. Schultz..... 1134

Observations critiques sur l'emploi de la teinture ou de la poudre de gaïac, pour apprécier la pureté du kirschenwasser ; par M. Boussingault. 1136

Revue des méthodes d'analyse des produits industriels. — Titrage et essai des manganèses ; par M. A.-G. Pouchet..... 1139

Méthode de dosage du cuivre par les liqueurs titrées ; par M. P. Lagrange..... 1143

Événement survenu dans l'usine Poirrier..... 1146

Réclamation de M. Cuzent, au sujet de l'historique de la découverte de la kawahine..... 1149

Brevets d'invention. — Préparation de matières colorantes dérivées de l'anthracène ; par M. de Lalande..... 1149

Publications nouvelles..... 1150

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Séance du 19 octobre. — Sur les séries de triangles semblables; par M. Chasles.

— Observation de l'éclipse solaire du 10 octobre 1874, avec le spectroscope. Tableaux des observations des protubérances solaires, du 26 décembre 1873 au 2 août 1874; par le P. Secchi, — Parmi les belles applications que peut recevoir le spectroscope, celle qui consiste à l'employer pour l'observation des éclipses est une des plus intéressantes.

L'avantage que présente cette méthode, comparée à la méthode ordinaire, consiste en ce que, lorsque le corps obscur est très-près d'être en contact avec le bord solaire, on peut voir son bord projeté sur la chromosphère, quelques instants avant la production du contact avec la partie brillante qui forme le bord du Soleil.

L'expérience a montré que, en comparant ma méthode avec celle qui est communément employée, la durée de l'éclipse est plus considérable; il en est de même du diamètre solaire conclu de cette durée.

Le seul inconvénient que présente ma méthode, comparée à la méthode spectroscopique ordinaire, consiste dans la difficulté d'obtenir des prismes à vision directe, ou de grands prismes objectifs assez parfaits pour qu'on puisse les placer dans le spectroscope : c'est là une difficulté réelle pour la pratique, et qui peut tendre à limiter l'emploi de cette combinaison.

— M. Le Verrier présente à l'Académie « l'Atlas météorologique de l'Observatoire de Paris, rédigé sur les documents recueillis dans les diverses stations françaises. »

— Sur la dissociation des sels hydratés; par M. H. Debray. — « M. G. Wiedemann a publié récemment un mémoire sur la dissociation des sulfates hydratés du groupe magnésien, dont les conclusions sont identiques à celles que j'ai énoncées en 1868 dans mon travail sur l'efflorescence : je n'aurais qu'à me féliciter de cette confirmation de mes propres recherches, si ce savant les avait rappelées avec exactitude; mais l'historique qui précède son mémoire et la note qui me concerne sont rédigés de telle sorte qu'un lecteur, peu au courant des travaux publiés dans ces derniers temps sur la dissociation, ne peut manquer de lui attribuer tout le mérite de ses conclusions. C'est précisément ce qui est arrivé, il y a quelques jours, dans un journal scientifique français (*Le Bulletin de la Société chimique*, tome XII, nos 6 et 7 p. 260), où l'on a publié une analyse du travail de M. G. Wiedemann. »

— Sur la condensation magnétique dans le fer doux. Note de M. A. Lallemand. — Cette condensation, que M. Jamin a, le premier, observée et étudiée dans l'acier, se produit aussi dans le fer doux, avec une intensité et une persistance très-remarquables.

Ce qui mérite surtout d'être signalé, c'est la persistance de cette condensation magnétique; car, après avoir déterminé l'adhérence du contact, l'auteur a abandonné l'électro-aimant pendant vingt jours et au bout de ce temps le contact soutenait encore 50 kilogrammes sans se détacher; son arrachement a donné au galvanomètre un courant d'induction qui avait la même valeur 182, comme au début de l'expérience. Il est probable que cet état magnétique du fer doux peut durer bien plus longtemps sans affaiblissement appréciable.

L'auteur a fait un grand nombre d'essais pour analyser cette condensation du magnétisme dans le fer doux.

— Hypothèse sur l'éther impondérable et sur l'origine de la matière; par M. Martha-Beker. — « L'éther est admis et considéré, dit l'auteur, comme une substance diffuse, subtile, impondérable, remplissant non-seulement tous les espaces de l'univers, mais encore tous les vides et les interstices qui isolent les atômes les uns des autres, jusque dans la structure intime des corps, de sorte que l'impulsion communiquée à cet océan subtil, indéfini, se propage au sein de ces espaces infiniment petits, pour y produire le mouvement moléculaire qui anime les profondeurs de la constitution de la matière, comme la gravitation anime les profondeurs du monde sidéral.

L'ébranlement communiqué à l'éther par les divers foyers lumineux, calorifiques, élec-

triques, magnétiques, centres dynamiques secondaires, transmet leurs rayons par des courants d'ondes indéfinis et successifs à des distances incommensurables, et produit les fluides proprement dits.

Mais autres semblent se présenter les manifestations dynamiques qui partiraient d'un foyer virtuel, centre de gravité et d'impulsion du monde, dont le principe moteur serait distinct, conscient et immatériel, ainsi que le suppose et le démontre l'harmonie universelle, etc., etc. »

« En résumé, termine l'auteur, par ses divers modes de vibrations, indéfiniment transmissibles et susceptibles d'acquérir des propriétés spéciales et un état réel, palpable, sur les points où il se concentrerait en faisceaux, l'éther ne donnerait pas seulement naissance aux fluides impondérables, mais encore aux atômes eux-mêmes et aux molécules de tous les éléments de la matière pondérable. »

— Sur la distribution du sucre et des principes minéraux dans la betterave; par M. Ch. Viollette.

« *Conclusions.* — 1. Contrairement à l'opinion admise jusqu'ici, les tissus saccharifère et cellulaire de la betterave contiennent des proportions de sucre peu différentes.

2. Le sucre augmente très-sensiblement en progression arithmétique suivant l'axe de la betterave, depuis le collet jusqu'à l'extrémité de la racine.

3. L'ensemble des matières minérales n'éprouve point de variation régulière suivant l'axe de la betterave; mais, comme l'a constaté M. Péligot, les chlorures sont plus abondants vers le collet que vers l'extrémité.

J'ajouterai que la proportion de chlorures suit une progression arithmétique décroissante depuis le collet jusqu'à l'extrémité.

4. La proportion de matières minérales est plus considérable dans le tissu cellulaire que dans le tissu saccharifère.

5. La proportion des chlorures est considérablement plus grande dans le tissu cellulaire que dans le tissu saccharifère. Elle peut être de trois à huit fois plus grande.

Ce fait conduit à des conséquences importantes, telles que :

L'explication des erreurs commises dans les procédés de dosage du sucre en nature;

L'explication de l'abondance des chlorures, signalée par M. Peligot, dans la partie supérieure de la betterave.

Il permet de se faire une idée nette de la végétation de la betterave et de la répartition inégale des principes minéraux et organiques, suivant les lois de l'osmose.

Il fournit à l'industrie sucrière un procédé pratique pour le choix des porte-graines et rend compte des avantages des semis serrés, dans la culture de la betterave, propagés depuis au moins quinze ans par M. Despretz.

6. La plupart des principes minéraux subissent des variations dans les deux sortes de tissus, mais moins grandes que les chlorures. »

— Expériences sur la boussole circulaire, faites à bord de l'aviso-école le *Faon* et de la frégate cuirassée la *Savoie*. Note de M. Duchemin. — Nous avons donné la Note complète dans notre n° de novembre dernier, page 1016.

— Remarques au sujet des Notes récentes de MM. Signoret et Lichtenstein sur les deux espèces connues du genre Phylloxera; par M. Balbiani.

— Observations relatives à une Note récente de M. Rommier sur les expériences faites à Montpellier sur des vignes phylloxérées; avec le coaltar de M. Petit; par M. Balbiani. — Pour expliquer la contradiction existant entre les résultats de mes expériences et ceux qui ont été obtenus par M. Mouillefert, dans la Charente, avec le même produit, M. Rommier invoque la différence du mode opératoire, la qualité diverse des terres, etc. Il aurait pu remarquer que M. Mouillefert n'a réussi à tuer le Phylloxera, avec les vapeurs de son goudron, qu'en dix jours; 6 gouttes de celui que j'emploie, répandues dans 1 litre d'air, suffisent pour les faire périr en deux ou trois jours au plus; d'où je conclus que M. Mouillefert s'est réellement servi d'un goudron d'une qualité très-différente du mien, quoique de même origine.

— Influence de la température sur le développement du Phylloxera. Extrait d'une lettre de M. Maurice Girard. — « J'ai constaté, aux environs de Cognac, l'influence la plus manifeste de la température sur le développement du *Phylloxera*. Dans les premiers jours d'octobre, pluvieux par intervalles, assez froids et avec gelée blanche le matin, il n'y avait plus d'œufs sur les racines; les chaleurs insolites qui succédèrent ont aussitôt produit la reprise des pontes. C'est là le fait général qu'on observe également chez les pucerons; c'est ainsi que Kyber, en 1812, a maintenu pendant quatre ans, en serre chaude, les générations exclusivement femelles du puceron de l'œillet. Je suis persuadé que la marche moins rapide de l'invasion phylloxérienne, à mesure que les vignobles sont plus septentrionaux, tient uniquement à une hibernation de plus longue durée, sans qu'on ait droit, jusqu'à présent, d'attendre du froid une véritable destruction. »

— Diverses autres communications sur le phylloxera sont renvoyées purement et simplement à la Commission.

— Généralisation du théorème d'Euler sur la courbure des surfaces. Note de M. C. Jordan, présentée par M. O. Bonnet.

« M. le Secrétaire perpétuel informe l'Académie qu'il lui est parvenu des lettres donnant des nouvelles de trois de nos expéditions pour l'observation du passage de Vénus sur le Soleil.

M. Bouquet de la Grye écrit de Sydney, à la date du 29 août, que l'expédition devait partir le 2 septembre pour Campbell, dans les conditions les plus favorables, mais après avoir échappé au plus grand péril. Le déchargement des colis, qui devait se faire le 27, a eu lieu le 24. Or, le *Jeddah*, qui portait l'expédition, éprouvait un incendie grave deux jours après les avoir déposés à Sydney, et le feu avait éclaté dans la soute de l'avant, précisément à la place que le matériel venait de quitter.

M. Mouchez était en rade de Maurice, le 10 septembre, partant dans les meilleures conditions matérielles pour Saint-Paul, mais avec des renseignements peu favorables relativement à l'état probable du ciel. Quoiqu'il eût été autorisé à changer de station, s'il le jugeait nécessaire, M. Mouchez a tenu à honneur de poursuivre sa mission jusqu'au bout et de rester au poste que l'Académie lui avait désigné.

M. Fleuriais écrit de Shang-Haï, le 18 août, qu'il doit en partir le 22, pour se diriger sur Pékin, en remontant le Peï-Ho. Jusqu'à ce moment, tout s'est bien passé, et il espère que les quatre ou cinq lieues de chemins défoncés qui relient Pékin au point où le Peï-Ho cesse d'être navigable seront franchies sans trop de peine, grâce aux dispositions préparées dans ce but par les soins de M. de Geofroy, ministre de France en Chine. »

— Observations relatives à une Note récente de M. Lecoq de Boisbaudran sur la sursaturation. Note de M. D. Gernez, présentée par M. Pasteur. — Cette réclamation assez vive donnera sans doute lieu à une réponse et voilà bien du papier noirci pour cette question de la sursaturation.

— Recherches sur la décomposition de quelques sels par l'eau. Note de M. A. Ditte, présentée par M. H. Sainte-Claire Deville. — L'auteur étudie l'action de l'eau sur le sulfate de mercure. Rien n'est mieux connu que cette action, mais elle n'avait pas été étudiée et voilà en quoi la note de l'auteur est importante. Nous nous proposons de publier le mémoire complet de l'auteur, ainsi que ceux qui suivront sur le même sujet.

— La matière colorante du sang (Hématosine) ne contient pas de fer. Note de MM. C. Paquelin et L. Jolly, présentée par M. Ch. Robin. — Les auteurs promettent une nouvelle note et comme ils paraissent attacher une très-grande importance à leur mémoire, qu'ils ont fait imprimer et distribuer à un grand nombre d'exemplaires et qu'ils ont envoyé au concours du prix de physiologie, nous attendrons le rapport qu'en fera la commission, et publierons alors ce rapport, qui ne pourra être que favorable.

— Du mouvement provoqué dans les étamines des synanthérées; par M. E. Heckel.

— M. F. Garrigou adresse une note relative à la composition des dépôts, en forme de stalactites, des cheminées des forges à la Catalane.

Cette composition serait la suivante :

Silice	10.965
Oxyde de fer, alumine	68.880
Acide phosphorique	Traces
Chaux	5.200
Magnésie	0.158
Manganèse ($Mn^2 O^3$)	10.600
Oxyde de zinc	1.715
Perte par calcination	2.500
	100.018

Le cuivre, le nickel, le cobalt, l'étain, l'antimoine, l'arsenic, dont la présence est manifeste, n'ont pas été dosés.

— M. Yvon Villarceau, chargé par M. de Magnac, lieutenant de vaisseau, de faire hommage à l'Académie d'un ouvrage sur l'emploi des chronomètres à la mer, en présente une courte analyse.

Séance du 26 octobre. — Note sur la théorie cométaire du docteur Zenker; par M. Faye.

— Sur la ration moyenne de l'habitant des campagnes en France; par M. Hervé-Mangon. — Après des calculs à perte de vue et qui ne manquent pas d'originalité, s'ils manquent de vérité, ce que nous ne discuterons pas, calculs tendant à établir la quantité de carbone et d'azote qui est nécessaire en moyenne pour la subsistance de chaque habitant des campagnes, des villes ou villages de moins de 100,000 âmes, et après avoir conclu que cette ration de carbone et d'azote est pour chaque kilogramme d'être vivant de :

Carbone	$5^{gr}.808$
Azote	$0^{gr}.275$

L'auteur termine ainsi sa note humanitaire qu'aurait pu signer M. de La Palice, mais dont il faut lui savoir gré néammoins :

« Au point de vue de l'intérêt général du pays, l'amélioration de la nourriture du travailleur agricole s'impose comme une nécessité de premier ordre que l'expérience et la théorie indiquent également. Depuis notre grande Révolution de 1789 (que va dire M. Grimaux de Caux?), la production agricole de la France a crû plus rapidement que la population. La ration moyenne a donc augmenté d'une manière très-notable, et le travail individuel a grandi en conséquence : c'est ce qui explique en partie comment la population rurale, bien que diminuée par l'émigration vers les villes, parvient aujourd'hui à cultiver beaucoup mieux qu'autrefois une plus grande étendue de terrains.

Mais le progrès réalisé n'est pas encore assez grand; la ration de l'ouvrier des champs n'est pas assez abondante. Il faut rechercher avec ardeur les moyens d'améliorer les conditions actuelles de l'alimentation publique. Augmenter la ration du cultivateur (continue M. de La Palice) c'est augmenter sa puissance de travail, c'est-à-dire concourir à l'accroissement de la richesse et du bien être du pays tout entier. Le perfectionnement incessant de notre agriculture permet d'espérer, sous ce rapport, la réalisation prochaine de progrès importants. »

— Sur la composition et les propriétés physiologiques des produits du goudron de houille. Note de M. Dumas. — Le goudron renferme trois catégories de produits :

1° Des acides ou phénols;

2° Des alcaloïdes;

3° Des huiles lourdes et légères ou hydrocarbures.

Ni les phénols, ni les alcaloïdes n'expliquent l'énergie insecticide du goudron.

Tous les carbures, même les moins volatils, constituent, au contraire, d'énergiques insecticides. Les plus lents exercent une action sûre. Il semble donc que le goudron que j'ai employé (celui provenant des houilles de Bessèges, sur lequel M. Balbiani a opéré) se caractérise bien plutôt par la présence de la naphtaline ou autres carbures solides, et par celles des huiles lourdes à faible tension, que par celle de la benzine ou des huiles légères et volatiles.

Il doit peut-être même ses propriétés plus marquées à la faible volatilité de ces produits,

qui, en leur permettant de rester longtemps dans le sol, leur donnerait le temps de fournir les vapeurs nécessaires à la destruction des Phylloxeras les plus profonds. La benzine ou les huiles volatiles comme elle, après avoir tué tous les insectes placés dans leur voisinage, se dissiperaient dans l'air extérieur, n'atteindraient pas les profondeurs du sol et, ne laissant rien après elles, livreraient de nouveau à l'ennemi les racines qu'elles en auraient d'abord débarrassées.

Les huiles lourdes, la naphtaline et les produits peu volatils contenus dans le goudron, au lieu de cet effet rapide, local et passager, auraient, au contraire, un effet lent, plus étendu et plus durable, qui semble mieux convenir à la double action qu'on cherche à produire : destruction des insectes présents, préservation contre de nouvelles invasions.

On sait que les huiles lourdes sont déjà mises en usage par les horticulteurs comme insecticides. On sait aussi que la naphtaline est employée à tous les usages du camphre, pour la conservation des étoffes, des fourrures ou des pelleteries.

Il m'a semblé nécessaire, toutefois, de dégager nettement, sous ce rapport, l'action propre de la naphtaline de celle des huiles carburées qui l'accompagnent lorsqu'elle n'a pas été très-soigneusement purifiée. J'ai consacré à quelques essais des échantillons de naphtaline que j'avais préparés moi-même autrefois, avec le plus grand soin, pour en faire l'analyse et pour déterminer la densité de sa vapeur. Elle s'est montrée toxique, avec lenteur, il est vrai, les blattes restant longtemps frappées de stupeur, mais finissant par succomber.

Personne ne saurait avoir la prétention d'avoir dit le dernier mot dans une affaire aussi complexe que l'analyse du goudron de houille; mais ce qui précède autorise à conseiller de poursuivre et de varier l'essai des huiles lourdes et des carbures solides bruts du goudron, mêlés de sable ou de sciure de bois, d'autant plus que ces matières sont connues comme insecticides, qu'elles ne nuisent pas aux racines de la vigne, que de divers côtés on en a déjà fait usage, et qu'on peut en obtenir dans toutes les usines à gaz.

C'est en multipliant et en variant de telles expériences que l'on parviendra à reconnaître s'il existe, en effet, des goudrons plus toxiques les uns que les autres, et si certains d'entre eux renferment quelques combinaisons spéciales douées de propriétés fortement insecticides.

— Présentation des programmes de géographie, faisant partie du nouveau plan d'études des lycées; par M. L. Levasseur.

— Sur la théorie analytique des satellites de Jupiter. Mémoire de M. Souillart, présenté par M. Puiseux.

— Huitième Note sur la conductibilité électrique des corps médiocrement conducteurs; par M. Th. Du Moncel.

— De la fermentation des pommes et des poires. Note de MM. G. Lechartier et F. Bellamy, présentée par M. Pasteur. — Dans une Note présentée à l'Académie au mois de novembre 1872, nous avons publié des expériences constatant que l'acide carbonique et de l'alcool prennent naissance dans des fruits maintenus en vase clos, à l'abri de l'oxygène de l'air, sans qu'il soit possible de trouver de ferment alcoolique à leur intérieur.

M. Pasteur, comme déduction logique des principes qu'il a exposés sur la théorie des fermentations, considère que *la formation de l'alcool est due à ce que la vie physique et chimique des cellules du fruit se continue dans des conditions nouvelles, semblables à celles des cellules du ferment.* Des expériences continuées pendant les années 1872, 1873 et 1874 sur divers fruits nous ont donné des résultats qui tous nous paraissent être d'accord avec cette proposition et en constituer une véritable démonstration.

Suit le détail des nombreuses expériences des deux auteurs.

— Absorption de gaz par les fils de fer recuits au rouge et décapés dans l'acide sulfurique étendu, pendant les opérations de la tréfilerie. — Note de M. D. Sevoz. — Dans l'industrie de la tréfilerie, une fois qu'on est arrivé à certains numéros de fil de fer, pour pouvoir tréfiler plus fin, on est obligé de recuire le fil au rouge dans des chaudières en fonte, aussi hermétiquement closes que possible, puis de le décaper à froid dans l'eau acidulée à 2.3 pour 100 d'acide monohydraté.

Il arrive assez fréquemment que du fil de fer qui a subi ces deux opérations, par exemple

au n° 18 ($^{34}/_{10}$ de millimètre), devient cassant quand il arrive au n° 8 ($^{13}/_{10}$); si l'on brise ce fil, que l'on plonge la cassure dans un verre d'eau, on voit s'en échapper des bulles de gaz rapides et nombreuses, comme au bout des fils de platine d'un voltamètre en fonction.

Il est facile de recueillir ce gaz dans un petit tube fermé; en une heure environ, on en a facilement 1 centimètre cube. Si l'on brise le fil plus loin, le même phénomène se produit, mais en diminuant d'intensité. J'ai recueilli de ce gaz, je l'ai mélangé avec de l'air et, en approchant d'une flamme l'ouverture du tube, j'ai eu une explosion bien nette.

Le gaz est-il de l'oxyde de carbone absorbé par le fer pendant l'opération du recuit, ou bien de l'hydrogène dissous par le métal pendant le décapage à l'acide et fortement comprimé par l'opération du tréfilage qui suit? Je ne suis pas encore en mesure de résoudre cette question.

Ce qu'il y a d'intéressant, c'est la fragilité que donne au fil de fer la présence de cette petite quantité de gaz. Quand les ouvriers tréfileurs rencontrent des pièces de fil cassant, ils ne manquent pas de s'assurer, en mettant de la salive sur la cassure, si la fragilité du fil tient à du gaz interposé; dans ce cas, ils laissent le fil de côté pendant cinq à huit jours; après ce temps, le gaz ayant disparu, le fil de fer a repris sa malléabilité ordinaire et se tréfile plus fin sans la moindre difficulté.

— Sur l'isomérie du perbromure d'acétylène avec l'hydrure d'éthylène tétrabromé; par M. Bourgoin. — Trois corps, par leur composition, répondent à la formule $C^4H^2Br^4$:

1° Le perbromure d'acétylène, qui prend naissance par l'action du brome sur l'acétylène;

2° Le bibromure d'éthylène bibromé, qui résulte de la combinaison directe du brome avec l'éthylène bibromé;

3° Le carbure bromé, que j'ai obtenu en faisant réagir le brome sur l'acide bibromosuccinique, et que j'ai désigné sous le nom d'*hydrure d'éthylène tétrabromé.*

Il résulte de mes expériences que le perbromure d'acétylène est isomérique avec l'hydrure d'éthylène tétrabromé.

On peut expliquer ce fait en remarquant que le premier de ces composés est un produit d'addition qui appartient à la série de l'acétylène, laquelle paraît se confondre ici avec celle de l'éthylène, tandis que le second est sans doute un dérivé par substitution de l'hydrure d'éthylène ou hydrure d'éthyle. Il existe entre ces corps une différence analogue à celle que l'on observe entre la liqueur des Hollandais bichlorée, par exemple, et l'éther chlorhydrique trichloré.

— Sur la décomposition de quelques sels dans l'eau; par M. A. Ditte. — Dans ce second Mémoire, l'auteur traite :

Du nitrate de bismuth $BiO^3,3AzO^5,3HO$;

Du sous-nitrate de bismuth BiO^3,AzO^5,AO;

Du protochlorure d'antimoine Sb^2Cl^6.

Ainsi que nous l'avons annoncé plus haut, nous publierons ces notes *in extenso.*

— Sur les électro-aimants; par M. Deleuil.

— Recherches sur la toison des mérinos précoces. Deuxième Note de M. A. Sanson.

— M. Duval adresse, par l'entremise de M. Ch. Robin, une Note « Sur la transformation du ferment alcoolique en ferment tartrique, en présence d'une liqueur sucrée neutre.

Ce Mémoire est annoncé pour paraître dans le journal de M. Rolin, qui se publie chez Germer-Baillière.

Séance du 2 novembre. — Résultats généraux d'observations sur la germination et les premiers développements de divers lis; par M. P. Duchartre. — L'auteur aime décidément ces oignons, car il revient sans cesse à leur étude. Une Note nous apprend que M. Max Leichtlin, dont le jardin est situé à Baden-Baden, renferme la plus riche collection de lis qui existe aujourd'hui en Europe, et que M. Krelage est un horticulteur renommé à Haarlem pour la même spécialité.

— Recherches sur la dissociation des sels cristallisés (suite); par MM. P. Favre et C.-A. Valson. — Lorsqu'on veut comparer les phénomènes de dissolution pour différents sels, il importe, ainsi que nous l'avons expliqué précédemment, d'opérer d'abord avec des liqueurs

très-étendues ; c'est pourquoi, dans nos recherches antérieures, nous avons eu soin d'opérer avec des *liqueurs normales*, c'est-à-dire renfermant uniformément 1 équivalent de sel, évalué en grammes, dissous dans 1 kilogramme d'eau. Dans les recherches qui font l'objet de la présente communication, nous avons, au contraire, opéré avec des liqueurs de plus en plus concentrées.

Afin de pouvoir suivre la marche du phénomène sur une échelle assez étendue, nous avons choisi d'abord une série de sels parmi les plus solubles, susceptibles, en outre, de cristalliser en retenant un certain nombre d'équivalents d'eau, afin de pouvoir comparer les effets produits, soit par la dissolution des sels hydratés, soit par la dissolution des mêmes sels anhydres.

Dans ce but, nous avons fait une longue série d'expériences ayant pour objet la détermination des densités des sels et de leurs dissolutions plus ou moins concentrées.

Les sels mis en expérience sont, outre l'azotate de calcium cristallisé avec 4 équivalents d'eau dont nous rapportons toutes les données de l'expérience, les sels suivants, dont nous ne publions que les résultats : chlorures de calcium, de strontium, de cobalt, de nickel, de cuivre ; sulfates de sodium, de magnésium, de manganèse, de nickel, de zinc, de cuivre ; azotates de strontium, de nickel ; acétates de sodium, de zinc ; carbonate de sodium.

Voici, en abrégé, les conclusions de l'auteur :

1° Ainsi que nous avons déjà eu occasion de le constater, la dissolution des sels anhydres donne lieu à des contractions considérables ;

2° Les effets de coercition, produits par la dissolution d'un équivalent de sel anhydre, ne restent pas les mêmes ; ils vont en diminuant à mesure que la liqueur devient plus concentrée ;

3° Les sels hydratés produisent encore des effets de coercition, mais bien moindres ;

4° Pour un assez grand nombre de sels hydratés, la contraction se change même en dilatation ;

5° En résumé, lorsqu'un sel hydraté se dissout, l'augmentation de volume de liquide est, en général, peu différente du volume du sel ; les trois ou quatre premiers équivalents peuvent bien donner lieu à une faible action coercitive, mais cette action cesse ensuite, et l'accroissement de volume devient constant. Sous ce rapport, la dissolution du cristal salin hydraté peut être comparée à la fusion, dans l'eau, d'un cristal de glace, laquelle est accompagnée, comme on sait, d'une faible contraction ;

6° Si, pour chaque espèce de sel, on compare les valeurs de v qui se rapportent au sel hydraté et au sel anhydre, et cela pour le premier équivalent dissous, on reconnaît que la différence est sensiblement égale au volume de l'eau de cristallisation.

Les deux auteurs ne veulent pas terminer leur Mémoire sans adresser des remercîments à M. F. Roche, qui a bien voulu prêter son concours pour la partie expérimentale de leurs recherches.

Nous ne voulons pas, à notre tour, terminer cet extrait du Mémoire de MM. Favre et Valson sans leur rappeler les Mémoires que feu Persoz a présentés à l'Académie des sciences sur « l'état moléculaire des corps ». Nous les avons tous reproduits dans le *Moniteur scientifique*. Celui qui traite de la solubilité des sels, présenté à l'Institut les 26 juin et 31 juillet 1865, et dont les *Comptes-rendus* de cette époque ont donné des extraits, se trouve dans le *Moniteur scientifique*, 316e livraison, 15 février 1870, pages 172 à 184. Il n'est pas permis à des auteurs français d'ignorer cette publication, et, s'ils ne l'ignorent pas, de passer ce travail sous silence et de le considérer comme non-avenu, en ne citant pas le nom de l'auteur dont les travaux ont toujours fait autorité.

— M. DE LESSEPS rend compte du voyage d'exploration que son fils Victor de Lesseps et M. Stuart, ingénieur anglais, viennent de faire dans les Indes, aux frontières de l'Afghanistan et dans les Himalayas (rien du *Tour du monde en quatre-vingts jours*), pour l'étude préliminaire du tracé général d'un chemin de fer qui ferait communiquer les chemins anglo-indiens avec les chemins russes de l'Asie.

M. de Lesseps annonce, en terminant, le départ pour l'Algérie du capitaine d'état-major Roudaire, chargé de compléter ses premières études géologiques dans le bassin des Chotts,

au sud de l'Algérie, jusqu'à la Méditerranée, afin de reconnaître s'il y a possibilité et utilité de créer la mer saharienne.

— Traitement rationnel de la phthisie pulmonaire; par M. DE PIETRA SANTA. — L'auteur soutient la doctrine de la curabilité de la phthisie pulmonaire, après avoir combattu la théorie de la prolifération cellulaire, et le fatalisme de l'école de Broussais.

Pour lui, la phthisie pulmonaire est une affection essentiellement générale et constitutionnelle, une altération profonde des actes de la nutrition, une maladie du sang. Il ne peut donc pas y avoir de panacée pour une maladie (symptôme d'une vitalité affaiblie), dont les diverses phases d'évolution forment autant d'entités morbides distinctes; il ne peut y avoir d'antidote pour une diathèse morbide, préexistant aux lois anatomiques locales qui caractérisent l'affection.

L'unique spécifique de la phthisie pulmonaire, c'est l'association intelligente et raisonnée de cet ensemble de médications, dont l'expérience et l'observation clinique ont reconnu l'efficacité, et qui se résument dans ces préceptes :

1° Appeler à son aide, pendant toutes les périodes de la maladie, les ressources incontestées de l'hygiène privée (traitement hygiénique et moral, air pur et renouvelé, régime alimentaire tonique, exercice modéré, diète lactée).

2° Utiliser les modifications apportées dans l'organisme par les eaux minérales (sulfurées, arsenicales, chlorurées).

3° Invoquer les effets salutaires des changements de lieux et de l'émigration (séjour dans les climats tempérés du Midi pendant l'hiver, dans les pays de montagnes pendant l'été).

4° Neutraliser les ferments morbides qu'engendre, dans l'organisme, l'absorption purulente, alors que s'établit le ramollissement et la fonte de la matière tuberculeuse. Cette médication capitale, qui, depuis dix ans, fournit les plus heureux résultats, s'obtient par l'administration des hyposulfites et des sulfites alcalins et terreux.

5° Ne jamais négliger les nombreux agents de la thérapeutique générale (à effets précis) cis) lorsqu'il s'agira de combattre les complications inséparables de chacune des périodes de la maladie.

Se pénétrer de cette vérité, que c'est surtout dans l'application des règles, bien comprises, de la prophylaxie individuelle et de l'hygiène sociale, que les classes ouvrières et laborieuses, à qui sont interdits les émigrations, les voyages et les médications coûteuses, trouveront la santé du corps et l'activité de l'intelligence.

— Sur de nouveaux appareils destinés à étudier les phénomènes de combustion des poudres; par MM. MARCEL DEPREZ et H. SEBERT.

— Théorie de l'électro-dynamique, affranchie de toute hypothèse relative à l'action mutuelle de deux éléments de courants; par M. P. LE CORDIER.

— Monographie de la famille des poissons anguilliformes; par M. C. DARESTE.

— Sur l'existence d'une génération sexuée hypogée chez le *phylloxera vastatrix*; par M. G. BALBIANI.

— M. LE PRÉSIDENT annonce à l'Académie la mort récente du général DE LAPLACE, dernier héritier de ce nom illustre. — La mort du grand géomètre n'avait pas rompu les liens qui nous unissaient à sa famillle. Chaque année, le nom de Mme la marquise de Laplace est prononcé dans nos séances solennelles, et le prix fondé par elle a déjà produit pour la science de bien utiles résultats.

Le premier lauréat a été notre regretté confrère M. Delaunay, sorti le premier de l'École Polytechnique en 1836. C'est dans l'exemplaire reçu des mains du Président de l'Académie qu'il a étudié la mécanique céleste, et la présence de ce grand ouvrage dans la bibliothèque du jeune ingénieur des mines a exercé, comme il se plaisait à le répéter souvent, une grande influence sur la direction de ses travaux.

Ce n'est pas tout : Arago, chaque année, devait faire préparer l'exemplaire des œuvres de Laplace destiné au lauréat; les éditions étaient épuisées, la plupart des ouvrages, rares d'abord, devenaient introuvables, et c'est cet embarras, sans cesse renaissant, qui lui donna l'idée de provoquer la publication de la grande édition nationale à laquelle nous devons, sans

aucun doute, la publication des œuvres de Lavoisier, et la réimpresssion de celles de Fresnel et de Lagrange, qui l'ont suivie.

L'édition des œuvres de Laplace est aujourd'hui épuisée de nouveau ; mais le général de Laplace a pris les dispositions nécessaires pour la publication prochaine d'une édition nouvelle. « Je prie, dit-il dans son testament, MM. Dumas et Élie de Beaumont, dont l'attache-« ment à la mémoire de mon père est si connu, de vouloir bien se charger de surveiller « cette nouvelle édition. » Ce devoir sera rempli, mais les soins pieux de la famille du général auraient pu rendre inutile un concours qui n'en sera pas moins empressé.

Espérons que cette édition nouvelle de Laplace, dont les fonds sont faits, ira plus vite que celle de Lavoisier, dont le dernier volume est promis depuis si longtemps.

Si M. Gauthier Villars en est chargé, nous souscrivons de suite, car nous pouvons alors espérer d'en jouir promptement.

— M. le Ministre de l'instruction publique adresse à l'Académie un exemplaire des *Rapports sur la collection des documents inédits de l'histoire de France et sur les actes du Comité des travaux historiques*.

Cette collection est une des plus belles qui ait été poursuivie : elle a été commencée il y a déjà quarante ans et elle est due à l'initiative de M. Guizot. Cent quatre ouvrages différents la composent et elle ne forme pas moins de deux cent cinquante-huit volumes in-4°. Cette publication a été distribuée gratuitement à plus de deux cents établissements à l'étranger, à tous les établissements publics de la France et aux savants qui pouvaient en avoir besoin pour leurs travaux.

Beaucoup de dons ont été faits à des gens qui, certes, ne méritaient pas cet honneur, car on trouve des parties d'ouvrages vendus chez des brocanteurs-bouquinistes à vil prix et presque mis au papier.

M. Andral, le membre de l'Académie des sciences, a même fait vendre la collection qu'il tenait, sans aucun doute, de la largesse du ministre, lorsqu'il s'est débarrassé de sa riche bibliothèque. Il nous semble qu'en pareille circonstance il aurait pu en faire hommage à quelque société savante ou littéraire.

M. Chevreul a reçu aussi une collection de ces Mémoires ; mais lui, il la garde avec soin, car il ne vend pas ses livres.

— Sur la résolution des équations numériques dont toutes les racines sont réelles ; par M. Laguerre.

— Note, à propos de la boussole circulaire de M. Duchemin, sur une lettre de La Hire, imprimée en 1687, et mentionnant la construction d'une boussole semblable; par M. E. Muller.

— Quand, il y a environ un an, l'Académie s'occupa de la boussole circulaire, je fis, dans une des causeries scientifiques que je publie dans le *Monde illustré*, la remarque que M. Duchemin, quelque spontanée que soit assurément sa découverte, avait eu un prédécesseur dans l'idée de cette ingénieuse disposition du barreau aimanté ; ce prédécesseur n'est autre que La Hire, l'un des membres les plus célèbres de l'ancienne Académie.

En publiant cette note, je n'avais d'autre but que de signaler un fait pouvant intéresser l'histoire du progrès scientifique. Aujourd'hui, c'est en me plaçant à ce même point de vue que j'ai l'honneur d'adresser à l'Académie le texte de la lettre de La Hire, insérée au *Mercure galant* de juillet 1687, et qui fait mention de cette découverte. Elle montre que M. Duchemin s'est rencontré avec l'un des esprits les plus universels du XVIIe siècle.

« J'ai fait faire (écrit La Hire, celui de qui Fontenelle disait qu'il pourrait représenter à lui seul toute une Académie des sciences) un anneau d'acier de 3 pouces de diamètre, duquel partent trois rayons d'un fil de laiton très-délié qui vont se joindre au centre à un petit chapiteau, qui se pose sur un pivot..... J'ai ensuite aimanté ce cercle d'acier, en présentant indifféremment à l'un de ses points l'un des pôles d'une pierre d'aimant..... J'ai ensuite attaché sur cet anneau une petite fleur de lis de laiton, à l'endroit qui regardait exactement le septentrion, l'anneau étant bien en repos, etc.

La boussole circulaire ainsi décrite, l'auteur emploie plusieurs pages à en démontrer les avantages sur la boussole à aiguille, et cela en termes qui, étant donnée la différence des

âges scientifiques, ne sont pas sans une certaine analogie avec ceux qu'on invoque aujourd'hui. »

Cette assertion est aussi erronée que la réplique parue dans le *Monde illustré* du 28 novembre. Aussi renvoyons-nous nos lecteurs à la réponse de M. Duchemin.

— Sur un appareil pour déterminer les équations personnelles dans les observations du passage des étoiles, disposé pour le service géodésique des États-Unis. Note de MM. Hilgard et Suess, présentée par M. Tresca.

— Sur les lois du mouvement vibratoire des diapasons; par M. Mercadier. — L'auteur arrive aux théorèmes suivants éparpillés dans sa note, mais non résumés en conclusions finales. « La vibration de la largeur d'un diapason prismatique, toutes choses égales d'ailleurs, n'a pas d'influence sensible sur le nombre de ses vibrations..... Le nombre des vibrations d'un diapason prismatique est, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnel à son épaisseur..... Le nombre des vibrations d'un diapason prismatique est, toutes choses égales d'ailleurs, en raison inverse du carré de la longueur.

— Note sur une modification des liqueurs de Fehling et Barreswil, employées au dosage du glucose; par M. P. Lagrange. Nous publierons cette note *in extenso* et espérons que la modification annoncée et désirée ne laissera pas de place à la critique.

— De la fermentation des fruits; par MM. G. Lechartier et F. Bellamy (suite).

— Application de la méthode graphique à l'étude de quelques points de la déglutition; par M. S. Arloing.

— Sur le mécanisme de la déglutition; par M. G. Carlet.

— Résultats fournis par les opérations chirurgicales, faites sur des malades anesthésiés par l'injection intra-veineuse de chloral; par M. le docteur Oré.

— Note sur une trombe observée à la Ponèze (Maine-et-Loire), le 30 septembre 1874, à 4 heures 30 du soir; par M. Al. Jeanjen. « Cette trombe s'est produite immédiatement après un orage très-violent. »

— Rapport fait en comité secret au sujet de l'opportunité de la création d'un observatoire d'astronomie physique aux environs de Paris. — Réponse au ministre. « Nous appelons ces nouvelles places à donner de tous nos vœux. »

Séance du 9 novembre. — M. le Ministre de l'Instruction publique transmet la dépêche suivante qu'il a reçue :

Nagasaki, le 8 novembre 1874, 1 h. 50 du soir.

Nous sommes à Nagasaki. Observations commencées. Beau temps.

Janssen.

— M. Le Verrier présente à l'Académie : 1° les chapitres xix et xx de ses *Recherches astronomiques*, à l'état d'impression; 2° une théorie complète des mouvements de la planète Uranus.

— M. Alph. de Candolle, associé étranger, présente un exemplaire du rapport qu'il a publié comme président de la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève en 1873-1874. Dans cet opuscule se trouvent des notices sur MM. de La Rive et Agassiz. Le *Compte-rendu* en reproduit quelques extraits.

— Recherches sur la dissociation des sels cristallisés; par MM. P.-A. Favre et C.-A. Valson. (Suite.)

— L'Académie procède à la nomination de la grande commission qui sera chargée de préparer une liste de candidats pour remplir la place de secrétaire perpétuel, laissée vacante par le décès de M. Élie de Beaumont.

La nomination du Secrétaire perpétuel a eu lieu dans la séance du 23 novembre dernier.

Deux candidats étaient sur les rangs, MM. Faye et Bertrand. — Au premier tour de scrutin, sur 49 votants :

M. Bertrand a obtenu.....	33	suffrages.
M. Faye —	13	—
M. Jamin —	1	—
Bulletins blancs.....	2	—

— Méthode suivie pour la recherche de la substance la plus efficace contre le phylloxera, à la station viticole de Cognac; par M. Max. Cornu. — Tartine inutile et qui n'apprend rien.

— Mémoire sur les inégalités séculaires des grands axes des orbites des planètes; par M. Emile Mathieu.

— Sur quelques constructions géométriques applicables aux miroirs et aux lentilles; par M. J. Lissajous.

— Préparation et propriétés de l'acide dioxymaléique; par E. Bourgoin. — L'existence de cet acide complète une série remarquable; aux acides succinique, malique et tartrique, correspondent trois acides qui ne diffèrent que par 2 équivalents d'hydrogène en moins.

— Essai de comparaison entre les principaux systèmes de navigation aérienne. Note de M. Duroy de Bruignac, présentée par M. Tresca.

— Sur les volcans de l'île de Java, et leurs rapports avec le réseau pentagonal; par M. Alexis Perrey.

— Études relatives au phylloxera. Expériences faites sur des rameaux de vigne immergés dans l'eau tenant divers produits en dissolution; par M. A. Baudrimont. — De cette note bourrée d'expériences, il résulte qu'un très-petit nombre de substances pourront être employées contre le phylloxera, parce qu'elles sont nuisibles en même temps à la vigne. Le sulfure calcique soluble obtenu par la voie sèche n'a exercé aucune action défavorable, ce qui nous fait espérer que les sulfo-carbonates, recommandés par M. Dumas, pourront être employés sans danger si les expériences de M. Mouillefer ne sont pas contredites.

— M. le Secrétaire perpétuel donne lecture à l'Académie des passages d'une lettre qui lui est adressée par Mme Janssen, qui a accompagné son mari dans son expédition; elle donne des détails sur les effets du typhon de Hong-Kong. — La lettre de Mme Janssen a paru dans les *Comptes-rendus*.

— Sur une formule de transformation des fonctions elliptiques. Note de M. Brioschi, présentée par M. Hermite.

— Sur les lois du mouvement vibratoire des diapasons. Deuxième note par M. Mercadier.

— Sur les courants d'induction électrostatique; par M. Neyreneuf. Note présentée par M. Edm. Becquerel.

— Action du courant électrique sur les organes des sens; par M. L. R. Phipson.

— Réponse à une note récente de M. Gernez, sur la sursaturation; par M. Lecoq de Boisbaudran.

— Lampe à sulfure de carbone et bioxyde d'azote; son application à la photographie. Note de MM. B. Delachanal et A. Mermet. — Quand dans un flacon on enflamme du bioxyde d'azote contenant de la vapeur de sulfure de carbone, il se produit une lueur éblouissante; la flamme fugitive ainsi obtenue peut faire détoner instantanément le mélange de chlore et d'hydrogène; la teinte bleu violacée de la lueur faisait prévoir sa richesse en rayons chimiques, et cette expérience classique a confirmé cette prévision.

Avec un appareil de dimensions convenables, dont les auteurs décrivent l'agencement et la disposition (1), on peut obtenir une flamme éblouissante, qui ne mesure pas moins de 25 centimètres de hauteur.

---

(1) La lampe à sulfure de carbone, qui permet d'obtenir cette flamme d'une façon continue, se compose simplement d'un flacon à deux tubulures de 500 centimètres cubes de capacité; ce flacon est rempli soit de fragments d'éponges, de coke ou mieux de pierre-ponce desséchée, qu'on imbibe de sulfure de carbone. Dans la tubulure centrale passe un tube qui s'arrête à un demi-centimètre du fond; dans l'autre bouchon est fixé un autre tube de gros diamètre, long d'environ 20 centimètres : il est en verre ou en métal et contient de la paille de fer fortement tassée; celle-ci joue le rôle des toiles métalliques de sûreté, empêche le retour de la flamme vers le réservoir et prévient les explosions. On fait passer dans le flacon du bioxyde d'azote, et le mélange gazeux est conduit par un tube de caoutchouc dans une sorte de bec Bunsen, qu'on a privé de sa prise d'air et du petit ajutage conique qui règle l'arrivée du gaz; ce bec est également rempli de paille de fer.

Le bioxyde d'azote est produit à froid dans un grand appareil de M. H. Sainte-Claire Deville; il provient, non pas de la décomposition de l'acide azotique par le cuivre, ce qui serait trop coûteux, mais de l'action du fer sur un mélange, en proportions convenables, d'acides azotique et sulfurique. L'un des flacons contient

M. Franck de Villecholle estime que la puissance photogénique de notre lampe est supérieure à celle du magnésium ; qu'elle est deux fois plus grande que celle de la lumière oxyhydrique, et trois fois plus grande que celle de la lumière électrique. Son étendue permet d'éclairer de grandes surfaces, les yeux peuvent supporter son éclat sans en être affectés ; enfin, son prix de revient est moindre que celui d'autres lumières, du soleil excepté, car sans cela, ce dernier n'aurait qu'à bien se tenir.

Mais voici une note mal sonnante qui vient se mettre en travers.

Cette communication, reproduite à la Société de photographie, a été suivie de la réplique suivante, que nous lisons dans le *Bulletin*, n° 11, de novembre.

« M. Peligot fait observer qu'il est bon de prévenir les expérimentateurs contre les dangers de semblables éclairages. Non-seulement les vapeurs de sulfure de carbone et de bioxyde d'azote sont dangereuses à respirer, mais le sulfure de carbone détone dans des conditions dont on n'a pas encore pu se rendre compte. Souvent, dans les cours, on a vu des accidents par suite d'explosions imprévues.

Ainsi, pour ne citer qu'un fait, M. Liebig, malgré sa science et son habileté de manipulateur, n'a pu éviter une de ces explosions dans un cours auquel assistait le prince royal de Prusse, et le prince a été blessé. On doit donc éviter, autant que possible, l'emploi de substances aussi nuisibles et aussi dangereuses. »

— De la nature chimique des corps qui, dans l'organisme, présentent la croix de polarisation ; par MM. Dareste et Morat. — Nos recherches établissent que la matière des corps polarisants est la *lécithine*, principe azoté et phosphoré qui nous est connu depuis les travaux de M. Gobley. Ce composé, extrêmement remarquable par ses propriétés chimiques, est très-répandu dans l'économie : il forme près d'un dixième en poids du jaune d'œuf de la poule, qui a été l'objet principal de notre examen. La lécithine sort toujours de ses dissolutions alcooliques et éthérées à l'état de dépôt floconneux, amorphe en apparence, mais en réalité formé de sphéroïdes à structure très-régulière et présentant le caractère optique de la croix.

De là un moyen commode de constater, dans beaucoup de cas, l'existence de la lécithine sans être obligé de recourir à l'analyse élémentaire.

Il est intéressant de voir une matière azotée, réputée amorphe, de consistance visqueuse et colloïde, présenter un grand nombre des propriétés essentielles des cristaux ; prendre constamment une figure géométrique régulière, symétrique, autour d'un centre ; se diviser sous certaines influences en particules plus petites ayant encore la même constitution et les mêmes propriétés ; se conduire à la lumière polarisée comme un cristal à orientation spéciale, s'obtenir par les voies ordinaires de la cristallisation, et se cliver sous l'action de certains agents, ou par l'altération lente à l'air, en sphères concentriques, c'est-à-dire en figures semblables.

— Note relative aux inondations de la vallée du Pô en 1872 ; par M. Dausse.

— Note en réponse a une précédente communication de M. E. Muller, au sujet d'une lettre de La Hire, qui aurait été publiée en 1687, concernant une boussole. Demande, par M. Emile Duchemin, de l'ouverture d'un pli cacheté.

Monsieur le président,

J'ai l'honneur de demander à l'Académie des sciences l'ouverture, dans sa prochaine séance, du pli cacheté portant le n° 2772, dont elle a bien voulu accepter le dépôt, le 27 octobre 1873.

Le contenu de ce pli démontrera, selon moi, que la construction de la boussole circulair dont je suis l'auteur, qui a été l'objet d'expériences pratiques sur mer, et de deux rapports favorables adressés à M. le ministre de la marine et insérés dans les *Comptes-rendus* de l'Académie, diffère de l'idée qu'aurait précédemment entrevue, en 1687, le savant La Hire, d'après une note de M. E. Muller, publiée dans les mêmes *Comptes-rendus* du 2 novembre courant.

---

une couche de tessons de porcelaine, sur laquelle on place des fragments de fer en barre ; l'autre est rempli avec le mélange d'acides ; la communication s'établit par un gros tube en caoutchouc, lié sur des tubulures inférieures ; enfin un robinet, passant dans le bouchon du vase qui contient le fer, permet de régler la sortie du gaz.

L'opération par simple touche, au moyen de la pierre d'aimant, n'eût pas permis à cette époque, à La Hire, d'obtenir un résultat précis et pratique pour l'aimantation du cercle dont il a pu cependant entrevoir l'avantage; s'il en avait été autrement, *la boussole circulaire vivrait depuis près de deux cents ans* (1) : il est évident que si un esprit investigateur eût possédé les moyens d'action dont dispose la science moderne, il n'aurait pas abandonné une idée scientifique que je suis heureux d'avoir spontanément conçue et menée aussi loin que j'ai pu le faire jusqu'ici.

Je vous serai excessivement obligé, Monsieur le président, de vouloir bien mentionner ces explications dans les *Comptes-rendus* de l'Académie des sciences, et de les faire suivre de la communication qui se trouve dans le pli cacheté sus-mentionné.

En cela vous m'obligerez, Monsieur le président.

Veuillez agréer, je vous prie, Monsieur le Président, mes remerciements et l'assurance du profond respect avec lequel j'ai l'honneur d'être, votre humble et dévoué serviteur,

EMILE DUCHEMIN.

11, rue de la Bienfaisance.

Paris, 8 novembre 1874.

Le pli cacheté dont cette note fait mention est ouvert en séance par M. le secrétaire perpétuel; il contient la note suivante :

SUR LA CONSTRUCTION DES BOUSSOLES

J'ai démontré, dans mes précédentes communications adressées à l'Académie des sciences, qu'un cercle d'acier aimanté et placé sur une traverse neutre, c'est-à-dire en cuivre, aluminium ou autre métal que l'aimant n'attire pas, puis supporté au moyen d'une chape d'agate et d'un pivot d'acier, constituait une boussole circulaire dont l'aimantation est double au moins de celle que donnerait l'aiguille pour un même diamètre donné.

J'ai l'honneur de venir prendre date au sujet du fait suivant :

Si ce même cercle est supporté par une légère traverse en acier, aimantée elle-même, et si l'on fait parfaitement concorder cette aimantation avec celle du cercle, on peut créer une boussole dont la puissance sera représentée par le magnétisme du cercle et celui de la traverse : Dans ce cas, toutes les parties métalliques employées seront *activement utilisées*, et l'ancien système de la boussole se trouvera, par ce moyen, réuni utilement à celui que j'ai précédemment imaginé; l'importance de cette idée n'échappera pas, sans doute, à l'attention de l'Académie.

EMILE DUCHEMIN.

Paris, le 20 octobre 1873.

Nous ferons remarquer, à notre tour, que la boussole Duchemin possède, en outre, un deuxième anneau dit concentrique, qui modère, par sa présence, la durée des oscillations. Il nous semble qu'un tel instrument, qui a donné de bons résultats sur mer, qui a été l'objet de deux rapports favorables, peut défier certaines attaques, dont M. Duchemin va nous donner la mesure dans la Note ci-dessous :

— NOTE AU SUJET D'UNE LETTRE DE LA HIRE, CITÉE PAR M. E. MULLER (Cette nouvelle note de M. Duchemin a été lue à la séance du lundi 23 novembre). — J'ai l'honneur de faire observer, contrairement au texte fourni à l'Académie des sciences par M. E. Muller, dans la séance du 9 novembre courant, que La Hire ne dit pas dans sa lettre insérée au *Mercure galant*, en 1687, ainsi que je l'ai constaté à la Bibliothèque nationale : « J'ai fait faire un anneau d'acier;..... » mais ce qui est différent au point de vue scientifique : « J'ai fait faire avec un « fil d'acier..... » Puis, qu'on me permette de le faire remarquer, ce savant du XVIIe siècle ajoute : « Si les pôles de la vertu de l'aimant changent sur la pierre d'aimant de la même « manière qu'ils font sur la terre, il semble que la même chose doit arriver à cet an- « neau..... » C'est qu'en effet La Hire, cet esprit profondément pénétrant et investigateur, croyait que la déclinaison des courants terrestres qui préoccupait déjà les savants, il y a deux cents ans, allait se produire sur le fil d'acier enroulé et aimanté par la touche de la pierre

(1) Aucun Traité de physique ne mentionne, du reste, la possibilité d'utiliser comme boussole le cercle aimanté simple ou uni à une traverse d'acier aimantée.

d'aimant, *il croyait à la mobilité ou plutôt au déplacement de la partie aimantée, pourvu que la puissance du fluide de la terre ait à agir sur un corps rond.* La Hire avait émis cette hypothèse singulière, parce que, sans aucun doute pour moi, n'ayant pas en son pouvoir le magnétisme dont nous disposons, il ne pouvait localiser d'une manière *précise et pratique* l'aimantation sur un cercle plein; aussi ajoute-t-il, en parlant de l'idée qu'il vient d'effleurer : ..... « *A moins « que ces sortes de nouveautés ne tombent dans les mains de personnes qui aient un grand amour « pour l'avancement des sciences, on ne peut pas espérer d'en rien apprendre de certain.* »

ÉMILE DUCHEMIN.

Paris, ce 20 novembre 1874.

Séance du 16 novembre. — Sur une nouvelle classe de composés organiques, les carbonyles, et sur la fonction véritable du camphre ordinaire; par M. BERTHELOT. — Je propose d'instituer une nouvelle classe de composés, subdivision de la fonction générale des aldéhydes, les *carbonyles*. Elle comprend dès à présent trois corps bien définis, dont elle systématise les réactions. Ce sont : le camphre ordinaire, l'oxyde d'allylène ou *dimethyléne carbonyle* et le diphénylène-carbonyle, désigné sous le nom de *diphénylénacétone*.

L'institution de la classe des carbonyles mettra, je l'espère, fin aux controverses pendantes jusqu'à présent sur la fonction véritable du camphre.

Le camphre se distingue des aldéhydes proprement dits par ce fait que son oxydation directe ne fournit pas un acide monobasique, comparable à l'acide acétique; et il ne se distingue pas moins des acétones, parce que son oxydation fournit un acide unique et bibasique, sans le dédoubler en deux acides distincts, comparables aux deux acides dérivés de l'acétone. L'aptitude du camphre à fixer les éléments de l'eau pour se changer en un acide monobasique n'est pas moins éloignée des propriétés des acétones. Ce n'est donc en réalité ni un aldéhyde proprement dit, ni un acétone, et sa constitution n'a pas cessé d'être controversée à ce point de vue depuis mes expériences. J'avais hésité à en former le type d'une classe nouvelle de composés, tant qu'il était seul de son espèce; mais la découverte de nouveaux corps doués de réactions analogues éclaircit ces anomalies et elle autorise, selon moi, l'établissement de la nouvelle classe d'aldéhydes que je propose sous le nom de *carbonyles*.

— Action de la chaleur sur l'aldéhyde ordinaire; par M. BERTHELOT. — J'ai vaporisé l'aldéhyde dans l'hydrogène, de façon à obtenir un gaz formé de 5 volumes d'hydrogène et de 2 volumes d'aldéhyde, et j'ai chauffé ce mélange dans une cloche courbe vers le rouge sombre pendant une demi-heure. Au bout de ce temps, l'analyse a montré que l'aldéhyde s'était décomposée régulièrement en oxyde de carbone et formène.

Ce qui rend intéressant le dédoublement que j'annonce aujourd'hui, c'est la température peu élevée relativement à laquelle il s'effectue.

— De la théorie carpellaire d'après des liliacées et des mélanthacées; par M. A. TRÉCUL.

— Des plaies du trépan et de leur pansement; par M. C. SEDILLOT. — Du long verbiage de l'auteur, nous extrayons ces lignes : « L'acide phénique, vanté par M. le docteur Déclat, qui en a, plus que personne, préconisé et généralisé l'emploi, et par M. le docteur Lister, d'Edimbourg, dont les pansements phéniqués sont universellement connus, fut déclaré un des plus puissants antiseptiques. Le phénol, le coaltar, le goudron, l'alcool, les alcoolats, l'hyposulfite de soude, diverses solutions légèrement caustiques, etc., ont été essayés et recommandés.

La filtration de l'air par le coton cardé, mise en usage par M. Pasteur, comme moyen de purification des poussières panspermiques, est devenue un procédé prophylactique des infections traumatiques, et aujourd'hui ces modes de traitement se multiplient, et l'on en discute et l'on en compare les avantages.

Le succès des trépanations que nous avons citées semblent dû aux pansements antiseptiques auxquels on eut recours : lavages de la plaie avec une solution aqueuse d'hyposulfite de soude et d'alcool phéniqué au dixième, et emplâtre composé de 30 parties de glycérine et d'une d'acide phénique, avec craie pulvérisée formant une pâte semi-liquide étendue sur une feuille d'étain et recouverte d'une mousseline. »

— Observation des étoiles filantes de novembre; par M. LE VERRIER. — « Tous les rap-

ports s'accordent à dire que les étoiles filantes étaient en général sans direction déterminée. On peut donc aujourd'hui considérer l'essaim des Léonides comme ayant traversé complétement la portion de son orbite où il peut être rencontré par la terre. »

Les observations en très-grand nombre recueillies pendant les années précédentes vont être soumises à une discussion systématique dans leur ensemble.

— M. Coulvier-Gravier Chapelas envoie à son tour ses observations et termine ainsi : « Nous pouvons conclure, avec toute la certitude possible, que cette année, pour nous du moins, l'apparition de novembre ne s'est pas manifestée. »

— Sur l'âge du grès rouge pyrénéen et sur ses relations avec le marbre statuaire de Saint-Béat; par M. A. Leymerie.

— Sur l'influence électrique; par M. P. Volpicelli. — L'auteur termine par cette critique à l'adresse des mathématiciens trop pressés d'imposer leurs formules. « L'expérience doit précéder toujours l'analyse mathématique, et, lorsque l'expérience a démontré fausse une théorie, l'accord du calcul avec cette théorie fausse ne la rendra jamais vraie. »

— Action exercée par un électro-aimant sur les spectres des gaz raréfiés, traversés par des décharges électriques; par M. J. Chautard. — « La lumière du soufre et du sélénium subit, sous l'influence de l'aimant, une diminution notable d'intensité, telle parfois que le spectre, très-peu apparent d'abord, finit par disparaître au bout de quelques instants.

Le chlore, le brome au contraire se caractérisent par un accroissement d'éclat et par le développement des raies fines, brillantes, nombreuses, dans le vert surtout, dont l'apparition ou la disparition, au moment où l'on tourne l'interrupteur, donnent a l expérience un caractère vraiment magique.

Ces phénomènes doivent avoir, ce me semble, une certaine importance, tant au point de vue de la spectroscopie cosmique, que des relations si obscures encore qui relient le magnétisme à la lumière. »

— Note sur le magnétisme, et sur un nouvel exploseur; par M. Trève.

— Sur l'appareil circulatoire des oursins; par M. Edm. Perrier. — Il ressort des recherches de l'auteur que l'on s'était complétement trompé sur l'anatomie des oursins; on avait pris pour le cœur ce qui n'est qu'une poche et pour des yeux ce qui n'en fut jamais.

— Sur la fabrication du papier au moyen du gombo, et sur les usages industriels de cette plante; par M. Ed. Landrin. — Le gombo (*Hibiscus esculentus*) est une plante de la famille des malvacées, qui croît dans les pays chauds, notamment en Syrie et en Egypte, où elle est connue et cultivée depuis longtemps à cause de son fruit mucilagineux et comestible.

Frappés de l'aspect fibreux et textile du gombo, MM. Bouju frères pensèrent à l'introduire en Europe pour tirer parti de ses propriétés, et, au moyen d'un outillage qui leur est spécial, ils désagrègent la fibre mécaniquement dans un courant d'eau et sans le secours d'aucun agent chimique. La pâte, lavée et blanchie, fournit un papier très-beau et très-résistant, pouvant rivaliser avec les plus beaux papiers de chiffons purs.

M. Landrin a voulu déterminer exactement la composition chimique du gombo, et voici le résultat de l'analyse de la tige de cette plante :

Eau	13.82
Gombine (matière mucilagineuse et gommeuse).	19.50
Cellulose	60.75
Résine	0.93
Matières minérales	4.75
Matières non dosées	0.25
	100.00

La graine, analysée à son tour, a donné 16.50 pour 100 d'une huile d'un goût et d'une odeur peu agréables, mais qui n'empêcheraient point son emploi dans l'industrie. Enfin, le tourteau, épuisé de son huile, constitue un engrais très-riche; il contient, en effet, 4.18 pour 100 d'azote et 1.55 d'acide phosphorique. Par toutes ces raisons, M. Landrin conseille d'importer cette plante en Algérie, où elle se développerait très-vite et constituerait pour notre colonie une source cons dérable de bénéfices.

— Sur le rapport qui existe entre la composition chimique de l'air de la vessie natatoire

et la profondeur à laquelle sont pris les poissons ; par M. A. Moreau. — M. Biot avait découvert autrefois que l'on trouvait de l'oxygène presque pur dans la vessie natatoire de certains poissons. On analyse le gaz, comme on sait, à l'aide de l'explosion de l'air dans l'eudiomètre avec de l'hydrogène. Un jour, il prit des poissons nageant très-profondément, et recueillit le gaz qui emplissait leur vessie dans l'eudiomètre. La quantité d'oxygène de la vessie fut si grande que l'instrument se brisa au moment de l'explosion.

M. Moreau a repris ces expériences et a mis hors de doute que le poisson sécrète de l'oxygène pur dans sa vessie natatoire.

Quand le poisson est pris à peu de profondeur, sa vessie renferme de l'air enrichi d'oxygène, soit 16 pour 100 environ. Si on la vide, elle se remplit cette fois d'oxygène. Si le poisson provient des grandes profondeurs, comme il est obligé, pour maintenir la pression convenable dans la vessie, d'augmenter le volume du gaz, on trouve, au lieu de 16 pour 100, usqu'à 52 pour 100 d'oxygène pur.

— Insalubrité de la Seine en août, septembre et octobre 1874 ; par M. F. Boudet. — Nous empruntons à M. de Parville le résumé de cette note, ainsi que la discussion qui a suivi.

« Au lieu de doser directement la matière organique en suspension, M. Boudet a dosé l'oxygène dissous d'après le procédé de MM. Schutzenberger et Gérardin. Il existe, en effet, d'autant moins d'oxygène dans l'eau que le liquide est plus saturé de matière organique. La matière organique, pour s'oxyder, s'empare de l'oxygène. Déterminer l'un, c'est déterminer l'autre.

Or, voici les résultats obtenus par l'auteur, en recueillant l'eau non pas en un point, c'est-à-dire au milieu du fleuve, mais en plusieurs points de la section transversale de la rivière. Ces moyennes présentent donc toutes garanties d'exactitude :

	Centilitres d'oxygène.
En amont de Corbeil, 1 litre d'eau de Seine renferme.	9.32
A 1,500 mètres en aval de Corbeil	8.77
A Choisy-le-Roi	7.53
A Port-à-l'Anglais	8.80
Au pont de Bercy	9.50
Au pont de la Tournelle	8.05
Jusqu'ici, on peut considérer l'eau de Seine comme à peu près identique de Corbeil à Paris, mais il n'en est plus de même ensuite. A Auteuil, 1 litre renferme seulement	5.99
Au pont de Billancourt	5.69
A Sèvres	5.40
A Asnières	5.34
A Clichy	4.60
A Saint-Ouen	4.07
A Saint-Denis	2.65
A la Briche	1.02
A Épinay	1.03
A Argenteuil	1.45

Ainsi, on peut admettre que l'oxygène a entièrement disparu depuis Saint-Denis. La proportion a varié de 9 à 1. Les poissons, les mollusques n'y vivent plus, quand la dose d'oxygène est ainsi réduite. La pollution de l'eau est à son comble. Le gravier que l'on retire du fond est noirâtre et recouvert de matières organiques en décomposition.

Vers Poissy, l'eau redevient plus pure, elle est comparable à celle d'Auteuil ; 1 litre renferme 6 centilitres. A Meulan, 8 $^1/_2$; à Vernon, 10 $^1/_2$; à Rouen, 10 $^1/_2$.

Conformément aux prévisions, la plus grande pollution des eaux de Seine correspond un peu après la sortie des eaux d'égout. On savait bien qu'en faisant des égouts l'exutoire de toutes les immondices de Paris, on corromprait l'eau de Seine ; aussi cette mesure n'avait-elle été adoptée qu'à la condition qu'en aval ces mêmes eaux salies seraient reprises, filtrées et désinfectées avant d'être définitivement rendues au fleuve. C'est cette seconde partie du

travail qui a donné lieu aux essais de la plaine de Gennevilliers. Il est clair que si on laissait les choses dans leur état, on rendrait la Seine comparable à la Tamise; on en ferait un réceptacle de toutes les matières en décomposition, de tous les détritus de fabrique; la rivière serait rendue infecte et irait au loin charrier cette infection.

M. Le Verrier. — A Londres, on a pris des mesures en conséquence. La Tamise était le fleuve le plus sale qui fût au monde; il pouvait, au point de vue hygiénique, devenir un danger pour la grande ville. On s'est décidé à construire deux grands réseaux d'égout qui reçoivent toutes les immondices, et les eaux vont se perdre à plusieurs lieues de Londres, dans un terrain de sable.

M. Dumas. — Oui, le mal était plus grand à Londres qu'il ne le sera de longtemps à Paris; mais il est évident que si l'on ne prenait ses précautions, la Seine deviendrait bientôt comparable à la Tamise. A Londres, on a fait aussi des essais pour utiliser les eaux d'égout. On a évacué la plus grande partie dans les sables, mais on a amené ces eaux sur des prairies, sur des cultures de china-grass, et les effets ont été remarquables. C'est cette même expérience qui a eu lieu dans la plaine de Gennevilliers, aux environs de Paris, et qui a démontré que l'on pouvait, avec nos eaux d'égout, augmenter considérablement le rendement de certaines cultures.

Il s'agissait donc, à Paris, de faire filtrer les eaux sales à travers les terres et de ne les renvoyer au fleuve qu'après leur épuration en quelque sorte naturelle. En même temps, on aurait recueilli toute la matière fertilisante qui, autrement, irait se perdre sans profit dans le fleuve. Tel est le projet qui, exécuté, mettra la rivière à l'abri de l'infection, tout en fertilisant la plaine de Gennevilliers. »

— Nouvelles communications de M. Max. Cornu et de M. Maurice Girard sur le Phylloxera.

— M. Fua conseille l'emploi du cyanure de potassium, qui, dit-il, n'aurait sur la vie végétale qu'une action presque nulle et exercerait sur le Phylloxera l'action toxique qu'on lui connaît depuis longtemps sur les insectes.

— M. L. Gorges annonce qu'il est parvenu à très-bien conserver les viandes de boucherie à l'aide d'un procédé fort simple. Il injecte dans le tissu, à travers l'artère carotide, un liquide formé tout simplement d'eau pure additionnée de 1 pour 100 d'acide chlorhydrique; on plonge ensuite la viande dans un bain de même composition. Selon l'auteur, la viande ainsi traitée se conserve indéfiniment; son goût n'est nullement altéré, ni son aspect physique.

— M. le Président présente à l'Académie :

1° L'*Essai sur une manière de représenter les quantités imaginaires dans les constructions géométriques*, de R. Argand (2e édition, précédée d'une préface; par M. J. Houel);

2° L'*Histoire des mathématiques, depuis leurs origines jusqu'au commencement du* XIXe *siècle*; par M. F. Hoefer.

M. Chasles, à la suite de la présentation de l'ouvrage précédent, présente les observations suivantes :

« L'ancienne Académie a réuni en un volume in-folio, en 1693, divers fragments d'ouvrages grecs trouvés alors dans les manuscrits de la Bibliothèque royale, et se rapportant la plupart à la mécanique, à la balistique, à l'écoulement des liquides, etc. Ces fragments sont de divers auteurs anciens : Athénée, Apollodore, Philon, Biton, Héron d'Alexandrie, et autres. Le volume est devenu très-rare. M. Vincent, de l'Académie des inscriptions, l'avait beaucoup étudié, et recouvert même de notes, et pensait qu'il y aurait lieu d'en faire une nouvelle édition. Or, M. Hœfer, qui s'est consacré à l'étude des sciences dans l'antiquité, et qui a acquis une connaissance profonde, particulièrement des ouvrages grecs, a trouvé, en manuscrits, divers fragments nouveaux qui se rapportent à ceux mêmes que renferme le volume de 1693. Il serait à désirer que l'Académie, ainsi qu'elle l'a fait pour quelques ouvrages relativement modernes, fît une nouvelle édition du volume de l'ancienne Académie, accrue des fragments nouveaux que M. Hœfer pourrait communiquer. C'est un vœu que me suggèrent les paroles de M. le président au sujet de l'ouvrage de M. Hœfer sur l'*Histoire des mathématiques*, et que je prends la liberté de soumettre à l'Académie. »

— Le terrain de calcaire carbonifère des Pyrénées; par M. Magnan.

— M. le Ministre de France, à Pékin, donne des nouvelles à M. le ministre des affaires étrangères, à Paris, de l'arrivée et du commencement d'installation de la mission de Pékin pour l'observation du passage de Vénus sur le Soleil.

— Sur deux points de la théorie des substitutions ; par M. C. Jordan.

— Sur le fluorène ; par M. Ph. Barbier (Suite).

— Sur le peigne ou marsupium de l'œil des oiseaux ; par MM. J. André et Beauregard.

— Nouvelle méthode d'occlusion antiseptique des plaies ; par M. Sarazin. Note présentée par M. Sédillot.

— Sur la mutabilité des germes microscopiques et sur le rôle passif des êtres classés sous le nom de ferments, Note de M. J. Duval, présentée par M. C. Robin.

« Avec M. Pasteur, je dirai : Oui, il existe dans l'air des germes de divers protorganismes; mais, avec mon regretté maître, F.-A. Pouchet, je redirai également : Non, ces germes ne sont pas des ferments. S'ils étaient des ferments bien dûment constitués, nos micrographes les plus habiles sauraient les reconnaître. Ils les nient, au contraire, et j'ai insisté pour ma part dans nos publications antérieures sur l'impossibilité matérielle où se trouvaient les levûres adultes de se laisser ainsi balayer par les courants atmosphériques.

Mes expériences sur le transformisme et la mission indifférente des êtres rudimentaires placés sur les degrés ultimes de l'échelle phytologique démontrent à quelles sources variées les ferments sont à même de prendre leur origine. Ici, c'est la spore aérienne arrêtée au passage dans son évolution normale ; là, c'est la granulation moléculaire de l'utricule azoté qui, morte en apparence, se réveille sous son enveloppe et vient respirer d'une vie nouvelle ; ailleurs, c'est l'algue transformée, se façonnant aux conditions d'un milieu différent de son foyer primitif ; partout, enfin, l'être ferment pullule, partout il trouve la raison de son existence et de son indestructibilité.

Toutes les théories enfantées jusqu'à ce jour sont renfermées dans cette conception nouvelle et vraie de l'organisme ferment. Si tant d'hypothèses contraires sont venues échouer jusqu'ici devant l'évidence des faits, c'est, sans aucun doute, qu'on a oublié ce grand principe de philosophie naturelle que *c'est le milieu qui fait l'être et non l'être qui fait le milieu.* »

LES PRODUITS CHIMIQUES A L'EXPOSITION DE VIENNE.

Par M. E. Kopp (1).

Groupe III (suite). — Section II.

Produits pharmaceutiques. — Huiles essentielles. — Objets de parfumerie. Drogues et matières premières pour la pharmacie et l'industrie chimique.

(Suite.)

La **Hollande** n'avait presque rien en fait de produits chimiques et pharmaceutiques; Van der Elst et Mathes, à Amsterdam, seuls avaient exposé du sulfate d'ammoniaque et des engrais artificiels. Mais elle était représentée d'une façon d'autant plus brillante par ses colonies des Indes-Orientales, surtout par la culture des quinquinas à Java, qui s'est développée au point de fournir déjà maintenant une assez grande quantité d'écorces. Les exposants étaient la Société de commerce néerlandaise et le gouvernement des Pays-Bas. Ce dernier, représenté par le directeur des plantations de quinquinas, M. Van Gorkum, avait exposé non-seulement des écorces, mais encore des arbres avec leurs fleurs et leurs fruits, et complétait son exposition par un rapport abrégé sur les progrès de cette culture dans l'île de Java. Nous empruntons à ce sujet les détails suivants au rapport officiel du chevalier de Schroff :

(1) Voir *Moniteur scientifique*, livraisons de mars, avril, mai, juin, juillet et août 1874. — Cet article termine la Section II. A partir de janvier 1875, nous continuerons le rapport de M. E. Kopp, qui comprend encore les Sections III, IV et V. Nous publions la copie de l'auteur au fur et à mesure qu'elle nous arrive.

Dr Q.

Les premières plantations de quinquinas, à Java, eurent lieu en 1854, et ces essais furent répétés avec des perfectionnements nouveaux en 1864; on suivit une méthode nouvelle qui consiste à faire les plantations à l'air libre et à l'ombre. Les premières récoltes qui eurent lieu en 1869 donnèrent des résultats favorables, et on peut compter que, jusqu'à la fin de 1872, 30,000 kilogrammes d'écorces furent obtenus, dont 20,000 furent exportés en Europe. On peut estimer la récolte de 1873 à 30,000 kilogrammes, et prédire avec certitude que dans trois ans (1876) les récoltes annuelles monteront à 100,000 kilogrammes. Le nombre des arbres (Cinchonas) peut être estimé à 2,000,000, dont les sept huitièmes sont en pleine terre et à l'air libre dans les meilleures conditions de développement. A la fin de cette année, toutes les plantations seront terminées. Aussitôt qu'on reconnaît que certaines variétés sont plus productives, on les cultive naturellement de préférence aux autres qui sont moins bonnes. Depuis 1869, quelques milliers de plants et des millions de semences ont été distribués à des cultivateurs indigènes disséminés dans les contrées les plus diverses de l'Archipel indien, et il est constaté qu'un grand nombre d'Européens s'occupent de la culture des quinquinas avec une grande énergie, couronnée de plus ou moins de succès.

Huit espèces de Cinchonas sont surtout cultivées à Java :

1° *Cinchona calopsera*, 10,000 arbres provenant des semailles de 1854. L'écorce contient 3.4 pour 100 de bases, savoir : 0.3 à 0.6 de quinine, et 1.6 à 2.8 pour 100 de cinchonine. D'après les recherches de Jobst, cette écorce est constituée par des cylindres enroulés, d'une longueur de 18 à 20 centimètres et d'un diamètre de 1 à 1 centimètre $^1/_2$, et couverts en beaucoup d'endroits de lichens et d'excroissances libériennes. Dans le sens de la longueur, peu de fissures, plus dans le sens de la largeur; couleur à l'extérieur, gris verdâtre; à l'intérieur, jaune clair; cassure nette et régulière; goût plus astringent qu'amer. Elle contiendrait 2.77 pour 100 d'alcaloïdes, savoir : 0.73 de quinine correspondants à 0.99 de sulfate, 0.10 de cinchonidine, 1.06 de cinchonine, 0.88 de bases amorphes et de traces de conchinine. C'est une des écorces les moins recommandables.

2° *Cinchona micrantha*, 10,000 arbres, importée en 1862; écorce relativement forte, contient 7 $^1/_2$ pour 100 d'alcaloïdes, dont 6.7 pour 100 de cinchonine.

3° *Cinchona paludiana*, provenant des semailles de 1854; écorce couverte de lichens et de larges fissures transversales contenant 1.4 pour 100 d'alcaloïdes dont 0.2 de quinine et 0.8 de cinchonine. Jobst y a trouvé 1.19 pour 100 d'alcaloïdes, 0.47 de quinine = 0.64 de sulfate, 0.34 de cinchonidine, 0.38 de bases amorphes, des traces de cinchonine et pas de conchinine.

4° *Cinchona calisaya*. Se trouve dans le commerce sous cinq marques différentes : A, B, C, D, E.

L'écorce de la marque A contient, d'après Jobst, 3.5 pour 100 d'alcaloïdes, dont 0.61 de quinine = 0.84 de sulfate, beaucoup de conchinine, de cinchonine et de bases amorphes, pas de cinchonidine, de chinamine et de paricine. L'écorce a une épaisseur de 2 millimètres; elle est entièrement ou à moitié enroulée, grise ou gris brun, couverte de rugosités libériennes ou de liber, avec de nombreuses fentes transversales, brun rouge ou brune sous le périderme, les faces intérieures couleur cannelle.

Marque B, 3.89 pour 100 d'alcaloïdes, dont 0.78 de quinine = 1.07 de sulfate, 0.03 de cinchonidine, beaucoup de conchinine et de cinchonine et de bases amorphes. Point de chinamine ni de paricine.

Marque D, 5.75 pour 100 d'alcaloïdes, savoir : 2.55 de quinine = 3.20 de sulfate, 1.56 de cinchonidine, puis de la conchinine, de la cinchonine et des bases amorphes.

Marque E, 7.24 pour 100 d'alcaloïdes, dont 5.57 de quinine = 7.62 de sulfate; en outre, seulement des bases amorphes et des traces de cinchonine.

Cette dernière écorce a été produite à Java avec des semences venues de la Bolivie; elle ne possède guère de caractères extérieurs caractéristiques et ressemble plus à une belle *huanocco* des Andes qu'à une *calisaya*. Elle a la plus grande teneur en quinine qu'on ait trouvée jusqu'à présent sur les quinquinas. Un échantillon a fourni jusqu'à 10.90 pour 100 de quinine = 14.67 de sulfate, quantité qui n'avait jamais été atteinte jusque-là.

Ainsi, tandis que les marques A et B de la *Cinchona calisaya* sont des écorces excellentes pour l'emploi médicinal direct, les marques D et E sont surtout appropriées à la fabrication du sulfate de quinine.

5° *Cinchona lancifolia*, 60,000 arbres, beaux et grands, provenant de semences apportées de la Nouvelle-Grenade en 1854, contient 3.8 pour 100 d'alcaloïdes, dont 1.5 de quinine et 2.3 de cinchonine.

6° *Cinchona officinalis*, importée en 1865 des plantations anglaises, 4.3 pour 100 d'alcaloïdes, dont 1.75 de quinine, 1 pour 100 de cinchonidine et de chinidine, 0.5 pour 100 de cinchonine. D'après Jobst : alcaloïdes, 3.62 pour 100, dont quinine 2.21 = 3.01 de sulfate; cinchonidine, 0.78; conchinine, cinchonine et bases amorphes, 0.63 pour 100. L'écorce est d'un gris blanchâtre, avec des rugosités dans le sens de la longueur et de nombreuses fentes transversales, çà et là couverte de lichens, rouge brun sous le périderme, les faces intérieures jaune cannelle.

7° *Cinchona succirubra*, 190,000 arbres; importée en 1862 des plantations anglaises. Alcaloïdes, 6 à 7 pour 100, dont quinine 1 pour 100; cinchonidine, 2 à 5 pour 100; cinchonine, 1.5 à 3.0 pour 100.

D'après Jobst, elle se présente sous forme de tuyaux ou cylindres, simplement ou doublement enroulés, d'une longueur d'environ 20 centimètres, d'un diamètre de 1 à 1 centimètre $^1/_2$ et d'une épaisseur de parois de 2 à 4 millimètres; à l'extérieur, d'un pâle gris brun; à l'intérieur, rougeâtre ou cannelle, présentant une cassure lisse, des fissures transversales, des fentes longitudinales et rarement couverte de lichens peu nombreux, d'un goût astringent en même temps qu'amer. Alcaloïdes, 5.73 pour 100, dont quinine 1.12 = 1.52 de sulfate; cinchonidine, 3.10 pour 100; cinchonine, 0.56; bases amorphes, 0.95. Point de conchinine, de chinamine et de paricine.

8° *Cinchona hasskarliana*, 80,000 arbres provenant de semences de 1854. Écorce d'une épaisseur de 2 à 3 millimètres, enroulée, grise avec des taches blanches, quelquefois avec des fentes longitudinales sans fissures transversales, beaucoup plus souvent sans fentes longitudinales, seulement avec des fissures transversales très-courtes et des rugosités libériennes; sous le périderme, brun foncé; alcaloïdes, 4.5 pour 100, dont quinine 1.3; chinidine et cinchonidine, 1 pour 100; d'après Jobst, il n'y aurait que 2.46 pour 100 d'alcaloïdes, dont 1.06 de quinine = 1.44 de sulfate, 0.66 de cinchonidine, 0.74 de cinchonine et de bases.

Avec les écorces on avait exposé quelques troncs de quinquinas pour montrer leur rapide croissance.

Les colonies hollandaises avaient exposé, en outre, une collection riche et variée de semences, de fruits, de racines, de drogues, de résines, de gommes et d'épices, et de comestibles de tout genre, ainsi que de matières colorantes, le tout arrangé avec beaucoup de goût, sous forme de trophée commercial, s'élevant au centre de la galerie principale.

Empire allemand. — L'Allemagne était, comme on pouvait s'y attendre, très-bien représentée sous le rapport des produits chimico-pharmaceutiques, ainsi que des huiles essentielles et des essences. Les parfumeries ne manquaient pas non plus, mais, sous le rapport de la finesse et de l'élégance, elles le cédaient de beaucoup aux produits français; de tout côté on voyait des eaux de Cologne fabriquées par les J.-M. Farina les plus différents. Les produits pharmaceutiques purs ne figuraient qu'en petit nombre.

En dehors des exposants cités déjà au groupe I, mentionnons encore :

Jobst, à Stuttgard, dont la belle exposition dans la rotonde montrait une grande variété d'écorces de quinquinas et d'espèces différentes d'opium (parmi celles-ci des échantillons de la Silésie et du Wurtemberg, avec 9 à 10 pour 100 et 12 à 15 pour 100 de morphine); les différents alcaloïdes extraits de l'opium : morphine, codéine, narcéine, thébaïne, papavérine, cryptopine, ainsi que leurs sels, puis les nouvelles bases découvertes dans ces derniers temps dans le laboratoire de M. Jobst par M. Hesse : pseudomorphine (base libre, chlorhydrate et sulfate), codamine, lanthopine, laudanine (chlorhydrate et oxalate), méconidine, laudanosine, hydrocotarnine (cette dernière sous forme de cristaux ambrés assez volumineux) et rœhadine; enfin les alcaloïdes des quinquinas : quinine en longs cristaux soyeux, tétra-

sulfate de quinine également en beaux cristaux soyeux, cinchonine, cinchonidine, conchinine avec leurs sels, chinoïdine très-pure, citrate et sulfate de chinoïdine, paytine, etc.

L'établissement de M. Jobst fabrique par an plus de 10,000 kilogrammes d'alcaloïdes; il occupe 100 ouvriers, et marche avec 3 chaudières et 2 machines à vapeur.

Merck, à Darmstadt. — Maison très-renommée pour ses alcaloïdes et autres préparations organiques :

Alcaloïdes des quinquinas et de l'opium (apomorphine très-bien cristallisée), strychnine, brucine, solanine, solanidine, atropine, vératrine et acide vératrique, hyoscyamine, coniine, aconitine, nicotine, sabadilline, anémonine, berbérine, cocaïne, ononine, coumarine, cousséine, cantharidine très-bien cristallisée, etc.

M. Merck occupe 196 ouvriers, 3 chaudières et 1 machines à vapeur.

Otto Witte, à Rostock. — Grand gâteau de caféine complétement blanche et en longues aiguilles soyeuses, préparée avec des thés avariés; belle pepsine.

Felten et Comp., à Rüsselsheim (Hesse). — Santonine, strychnine, sels de morphine. — 26 ouvriers.

Saame et Comp., à Ludwigshafen. — Chlorure d'éthylidène, chloroforme, hydrate de chloral.

Erdmann, à Leipzig-Lindenau. — Alcool absolu, chloroforme, etc.

Krause, à Freiberg. — Sels d'or et d'argent pour l'usage pharmaceutique. Réactifs pour l'analyse au chalumeau.

Kauffmann, à Kœnigsberg; Cirilly, à Nürnberg; Von Furtenbach, à Nürnberg. — Acide benzoïque et dérivés retirés de l'urine de vache.

Friedenthal, en Silésie. — Sucre de lait.

Krebs et Kroll, à Berlin. — Préparations d'ozone.

Kroetzner, à Breslau; Boltzmann, à Dantzig. — Capsules et pilules à la gélatine.

Herb, à Pulsnitz. — Installations de laboratoires. Appareils pour l'analyse industrielle. Pharmacies de poche, de maison et de voyage.

Schubert, Tæschner, Schwabe, ce dernier à Leipzig. — Pharmacies homœopathiques.

L'industrie de la quinine allemande était bien représentée par le docteur Zimmer, à Francfort; l'usine de Brunswick, Koch, à Oppenheim; Bœlinger et fils, à Nanheim (Consommation : 5,000 quintaux d'écorces, production d'une valeur de 1 million de florins).

Les produits de Zimmer méritaient surtout d'attirer l'attention. 28 sels différents de quinine fort beaux, dalléiochinine, hérapathite, dihydroxylquinine blanche et bien cristallisée, cinchonine, quinidine, cinchonidine et sels; acide quinique et sels bien cristallisés; acide quinotannique, rouge de quinquina, cire de quinquina, cinchocératine, etc.

La Société d'industrie chimique, à Mayence, avait exposé les produits de la distillation du bois : acide acétique, acétate, vert-de-gris, alcool méthylique et dérivés, acide butyrique et caproïque. Valeur de la production : 380,000 thalers (1,425,000 francs). — 550 ouvriers, 11 chaudières à vapeur. Force motrice en vapeur et moteurs hydrauliques : 67 chevaux.

La fabrication d'huiles éthérées et essentielles, exécutée presque partout dans des appareils à vapeur, était représentée par Gillmeister et Sibeth, à Hambourg; Steffens et Comp., à Magdebourg (essences de fruits); Wilhelmi, en Saxe (essence d'amandes amères artificielle); Achilles frères, à Berlin; Kurz et Eschke, à Dresde; Haensel, à Pirna (production : 40,000 thalers); Geiss, à Aken-sur-l'Elbe (58 espèces d'huiles éthérées, 12 essences, 6 éthers, 23 extraits végétaux); Raussendorff, Delvendahl et Kunzel, tous les deux à Berlin; Schimmel et Comp., à New-York et à Leipzig (huiles éthérées et éthers de fruits préparés avec des matières premières d'une valeur de 250,000 thalers (937,500 francs). — 22 ouvriers, 3 chaudières et 2 machines à vapeur; Kluge et Poritzsch, à Leipzig; Heine et Comp., à Leipzig (Production : 74,000 thalers).

Sachse, à Leipzig. — Beaucoup d'huiles éthérées en quantités considérables, thymol, camphre de menthe.

La parfumerie et les eaux parfumées étaient représentées par 13 exposants, dont 5 Farina avec de l'eau de Cologne.

L'**Autriche** avait dans la section 126 exposants, mais se distinguait plutôt par le nombre que par la qualité.

En fait de drogues, l'Exposition du « commerce de Trieste » était, sans contestation, la plus riche et la plus instructive de l'Exposition entière.

Les objets, en exemplaires magnifiques et caractéristiques, étaient exposés, partie dans des boîtes, partie sous verre, partie dans de grands bocaux à pieds de la façon la plus rationnelle, avec des indications concernant leur exportation et leur importation.

L'Exposition collective des eaux minérales naturelles et des produits qui en dérivent montrait 23 eaux différentes; en outre, les propriétaires de certaines sources avaient exposé à part.

Les produits de pharmacie et de chimie technique étaient surtout représentés par :

Wurth, à Atzgersdorf; Reisser et Alder, à Vienne (Allumettes chimiques); Floy frères, à Manning (couleurs et vernis entre autres).

Roethlingshoefer, à Drozdone. — Prussiate de potasse, 2,500 quintaux; produits de la distillation du bois, acetates, 3,000 quintaux; sucre de saturne, 300 quintaux; spodium (charbon d'os), 15 000 quintaux; sulfate d'ammoniaque, 300 quintaux. — 70 ouvriers.

Schorm, à Vienne. — Acide phénique, coniine, méthylconiine.

Kral, à Olmütz. — Saccharures de fer et autres, peptones ferriques solubles, acide oléique liquide, savons d'oxydes métalliques.

Mook, à Vienne. — Kalicream, extraits d'aiguilles de pins.

Valle, à Eger. — Extraits divers.

Zacherl, à Vienne. Poudre insecticide, éponges blanchies, etc.

La fabrication des essences et des huiles éthérées était représentée par Kurzhalls, à Tæschen; Pollak, à Gumpoldskirchen; Engelhofer et Kundegraber, à Gratz; Herzog, à Misslitz; Schnuizmann frères et Horowitz, à Brünn; Hertrum, à Trieste; Zeissel, à Znaïm, H. et S. Schmidt, à Prague et à Misslitz; Muller frères, près de Brünn; Jaich, à Zwittau, etc.

Puis beaucoup d'exposants de spécialités pharmaceutiques, de parfumeries, de savons de toilette, etc.; entre autres :

Calderara et Bankmann, à Vienne. — 90 ouvriers; Fasal et Hauer, à Troppau. — 48 ouvriers; Diedeck. — 100 ouvriers; Treu, Nuglisch et Comp.; Rix, Chiodi, Filz fils, Taussig, tous à Vienne.

La **Hongrie** avait exposé une certaine quantité d'herbes médicinales, de résines, de baies et de noix de galle. Les produits chimiques et pharmaceutiques étaient représentés par la Société chimico-pharmaceutique hongroise, par Benedetti, Prodanyi et le docteur Wagner.

Suède. — Les produits pharmaceutiques étaient représentés par : Beckmann, à Stockholm; Gahn, à Upsala (préparations d'acide borique, appelées *aseptine* et *amykos*); Almen (feuilles de gélatine imprégnées avec des doses déterminées de matières médicamenteuses); Kollinius, à Gœteborg et Rothstein, à Stockholm (eaux minérales artificielles et naturelles); enfin par plusieurs exposants d'huile de foie de morue.

Les produits de la distillation du bois : acide pyroligneux, acétates, esprit de bois, huiles de résine, etc., par : Bruno, à Jœnkœping, Eckmann, à Finspoug; les fabriques chimiques de Kulla et Koeping, d'Alderwik et la Société des produits de distillation du bois et dérivés de Reginaberg.

Les huiles éthérées et les parfumeries par les maisons Barnoengen, à Stockholm; Kyelleblad, à Wisby; Rothstein, Wiren, Zinn, à Stockholm.

Norwége. — Ditten, à Christiania (pharmacie pour touristes); Holmens, usine chimique (aseptine, essences pour parfumer); Joelsen, à Christiania et Stormer, à Friedrichshall (produits de la distillation du bois); Moeller, à Christiania, beaucoup de sortes d'huile de foie de morue.

Danemark — Huiles de baleine, graisses et quelques drogues provenant du Groënland; produits pharmaceutiques de F. Benzon, de Sainte-Croix; produits pharmaceutiques

et les plantes médicinales séchées de H. Benzon, à Copenhague; spiritueux et essences de Steinbach, à Copenhague.

Russie. — Des drogues nombreuses étaient exposées par Mattheisen, à Moscou; le Jardin botanique de Saint-Pétersbourg, le Musée d'Irkutzk; par Niemtschinoff, à Kiatka (différentes sortes de thé); par Hauff (colle de poisson); Pallisen, à Korabelnaja (huile de foie de morue); Varpatrikoff et Terpetrossof, du Caucase, avaient envoyé des drogues et de la poudre insecticide provenant des fleurs et des graines de *Pyrethrum roseum*.

Les huiles éthérées étaient représentées par Branitzki, à Kiew; Moeller, à Ostrogojsk (essence d'anis); Sternfels et Leal (essence de cumin); Petroff (essence et sirop d'airelles veinées).

Les cosmétiques, par Zommer, à Varsovie; Kotzloff, Keltchewsky, à Moscou, etc.

Turquie. — Une belle exposition de 100 espèces différentes d'opium, de Fayk-Bay (della Sudda), attirait surtout l'attention. En outre, il y avait de belles résines de scammonium, des drogues de toute sorte d'Aleppo, de Chypre, de la Crète; de l'huile de roses, exposée en excellente qualité, par Pappazoglou et Himsen

En **Grèce**, la collection de fruits, de plantes rares et de bois (178 espèces), etc., exposée par le professeur Orphanidès, était ce qu'il y avait de plus remarquable.

De même, en **Égypte**, l'exposition du vice-roi, arrangée par Gastinel-Bay, et contenant différentes sortes d'opium, des dérivés de l'*Eucalyptus*, du haschisch, différents extraits, des produits chimiques et pharmaceutiques.

Tunis et le **Maroc** avaient exposé des fruits, des essences, des narcotiques, des drogues, des médicaments du pays, des gommes-résines, des graines, des feuilles, des racines, etc.

La **Perse** avait exposé, par l'entremise d'une maison de commerce suisse, Ziegler et Comp., également beaucoup de drogues, par exemple différentes sortes d'opium, des gommes, de l'asa-fœtida; des noix de galle, des fruits, etc.

Le **Japon** et la **Chine** avaient une grande variété de drogues et de produits pharmaceutiques, dont quelques-uns étaient fort remarquables et fort rares.

Suisse. — Bien que n'étant pas représentée dans la section II du groupe III par des exposants très-nombreux, la Suisse avait fourni assez de choses curieuses et remarquables.

Hubschmann, à Stæfa, canton de Zurich, avait exposé de beaux produits pharmaceutiques, dont quelques-uns d'une grande rareté, par exemple la lycoctonine, dont il est sans doute le seul fabricant en Europe; de l'aconitine en grande quantité, de la vératrine, de la colocynthine, de la pipérine, du nitrate basique de bismuth, du tartrate de soude, des extraits alcooliques de belladone, d'aconit, de coloccythe, de *conium maculatum*, de racine de jalap, de *secale cornutum* (seigle ergoté), des essences « *purissimes* et commerciales » d'absinthe, de genévrier, de cumin, etc. — 3 ouvriers.

Les huiles et les extraits furent trouvés d'excellente qualité.

Andreae, à Fleurier (canton de Neuchâtel). — Extraits alcooliques de digitale, essence de germandrée, de sauge, d'eucalyptus, sirop des tubercules de la *deutaria primata* du Jura, de salsepareille et de gentiane, teinture d'arnica, pilules pour la gorge, pâte dentifrice à l'arnica, liqueur du Jura préparée avec des plantes de montagnes, médicament vermifuge composé avec des ombellifères, avec addition de santonine. — 9 ouvriers.

Tous les produits fort beaux et de qualité irréprochable.

Burkel, à Genève. — Magasin et fabrique de produits pharmaceutiques : mousse d'Islande, bonbons et pâte pectorale Finaz, jus de réglisse parfumé.

Grimm, à Burgdorf (canton de Berne). — Eau dentifrice

Knobel-Zuger, à Lachen (canton de Schwyz). — Couleurs, poudres à nettoyer, huiles, essences, baumes pour blessures, etc.; articles de qualité ordinaire appartenant partie dans le domaine de la parfumerie, partie dans celui de la charlatanerie:

Docteur Schroeder, à Frauenfeld (Thurgovie). — Produits chimico-pharmaceutiques, acide chlorhydrique chimiquement pur, sirop de framboises (sir : Rubi-Idaei), éther nitreux

(*spirit nitrico-æthereus*) obtenu par l'action de l'acide nitreux sur l'alcool, ergotine, opium feuilleté, extraits de rhubarbe. Les graisses différentes retirées du beurre, bien qu'ayant plutôt de l'importance scientifique qu'industrielle, étaient ce qu'il y avait de plus intéressant. M. Schrœder a, en effet, fait l'observation que la matière grasse de la crème (le beurre proprement dit) est toute différente de celle qui reste dans le lait écrémé. Les points de fusion et de solidification ne sont point les mêmes. Pour obtenir la dernière, l'on évapore le petit lait à sec et l'on épuise le résidu par l'éther. M. Schrœder s'est documenté par son exposition comme un pharmacien habile et scientifique.

Société naturaliste des Grisons, à Coire. — Grâce à elle, 40 eaux minérales de la Rhétie sont parvenues a l'Exposition. La plupart d'entre elles ont été soumises à une analyse chimique exacte; 30 appartiennent à des établissements et maisons de bains déjà installés; 8 sont destinées à l'exportation et 2 vont être exploitées prochainement.

Dans une brochure fort intéressante on trouvait des détails sur les analyses, les températures, les quantités d'eau et l'emploi des sources, ainsi que sur la topographie et la climatologie des bains des Alpes-Rhétiennes, et une liste des lieux de cure d'air, rangés d'après leur hauteur au-dessus de la mer.

Les eaux minérales sont classées de la manière suivante :

1) Eaux acidulées gazeuses, ferrugineuses, contenant des carbonates et des sulfates : Belvedra, Saint-Bernardino, Castiel, Fideris, Saint-Moritz, Passugg, Rothenbrunnen, Sassel, Val-Sinestra, Tarasp, bains de Tennig, source de Saint-Pierre, à Triefencastel.

2) Eaux gazeuses iodées : Solis.

3) Eaux alcalino-saliniques : Passug, Tarasp.

4) Eaux sulfureuses : Alveneu, Laprese, Serneus, Spina, Tarasp.

5) Eaux thermales contenant du gypse : Bormio (boue pour bains), Vals.

6) Source froide contenant du gypse et du fer : Pignieu, avec boue pour bains.

Baeschlin. — Carderie de coton et de laine, à Schaffhouse.

Les bandages et les respirateurs exposés par cette fabrique, qui travaille avec 17 ouvriers, une force de 10 chevaux et qui produit pour 160,000 francs par an, ont obtenu une approbation unanime. Citons surtout : coton-charpie purifié au plus haut degré et absorbant les sécrétions avec grande facilité; charpie antiseptique à l'acide phénique, charpie au perchlorure de fer pour arrêter le sang; étoffe de coton imperméable pour sacs de glace ou pour couvertures dans le cas de pansements à l'eau froide.

Les respirateurs en caoutchouc durci avec des tampons en coton simple ou phéniqué, ou bien avec des grilles en fils de fer dorés, étaient d'une invention ingénieuse et d'une exécution irréprochable.

Hunerwadel, à Lenzbourg (Argovie). — « Purgeur de Donald Mac Kay, de Chicago, » une composition pour empêcher la formation d'incrustations dans les chaudières à vapeur ou pour les faire disparaître quand il y en a déjà de formées. La composition chimique n'était pas indiquée. On a déjà préconisé une foule de substances à cet effet : la soude, les sels ammoniacaux, des substances organiques, du tan, des matières visqueuses ou amylacées, etc., dans les compositions les plus différentes.

La Société industrielle de Mulhouse a institué beaucoup d'expériences à ce sujet, et est arrivée à la conclusion que toutes ces matières sont à rejeter, et que le seul moyen rationnel d'éviter les dépôts est de purifier l'eau d'alimentation en précipitant avant l'emploi les substances nuisibles (bicarbonates et sulfates de magnésie et de chaux). Les appareils épurateurs installés à cet effet auprès de beaucoup de stations des chemins de fer autrichiens, et qui fonctionnent avec un plein succès, démontrent que cela est en effet possible.

Olivier Mathey, à Neuchâtel. — Diamantine, matière servant à polir l'acier et employée avec avantage dans l'horlogerie, dont l'exposant réclame la priorité de l'invention (en 1843). Elle produit, en effet, un poli rapide et excellent; sa nature et sa composition sont tenues secrètes. Il paraît que c'est de l'alumine à l'état cristallisé, obtenue sans doute par décomposition d'un sel d'alumine à très-haute température. La diamantine est livrée au commerce en plusieurs qualités différentes. N° 1 attaque fortement et sert à faire disparaître les traits de lime; on en fait une pâte avec de l'huile d'olive et on en enduit alors les polissoirs en fer.

N° 2 donne le poli le plus fin et le plus brillant; on en fait également une pâte avec de l'huile, mais celle-ci est appliquée sur une lame de zinc durcie par une addition de bismuth. Avec ce numéro on peut aussi polir l'or, l'argent et le laiton, et, étendu sur un cuir, il peut servir à repasser les rasoirs ou les instruments de chirurgie, qui acquièrent ainsi un tranchant extrêmement fin.

La diamantine, qui ne donne qu'un poli clair, a presque complétement remplacé le rouge anglais, excepté dans les cas où l'on demande le poli dit *poli noir*.

Guyot-Lupold, au Locle (Neuchâtel). — Propriétaire d'ateliers à régénérer les résidus ou cendres d'or et d'argent. Les cendres d'or, contenant pour 600 à 800 francs d'or par kilogramme et celles d'argent valant 70 à 80 francs, sont fondues directement dans des creusets de Paris. Les cendres moins riches sont d'abord traitées par amalgation; tous les appareils, et surtout les cornues dans lesquelles se fait la distillation, sont d'une construction particulière, servant à empêcher la sortie des vapeurs de mercure, de sorte que la santé des ouvriers ne court aucun risque. La valeur de l'or et de l'argent restitués ainsi à l'industrie se monte à environ 500,000 francs par an.

Guyot-Lupold avait, en outre, exposé de la diamantine n°s 1 et 2, et de la poudre de rubis pour affiler les instruments tranchants et polir les métaux; une poudre impalpable pour travailler le nickel et des diamants noirs artificiels fabriqués par lui (ces trois produits exposés pour la première fois à Vienne).

La poudre de rubis est sans doute un produit analogue à la diamantine, qui a reçu sa couleur rouge par l'addition d'une trace de bichromate de potasse à haute température. Pour travailler le nickel, surtout pour y produire des dessins fins, réguliers et de très-bon goût, on se sert en général de la poudre impalpable de pierres siliceuses (pierres du Levant, pierres-ponce, etc.) qu'on mélange avec de l'huile et qu'on porte sur des morceaux de bois pointus. On communique alors, au moyen d'un mécanisme approprié à ces pointes de bois, des mouvements circulaires réguliers, tout comme cela a lieu sur les bancs à guillocheurs. Le mécanisme d'une montre en nickel, travaillé avec la poudre de Guyot-Lupold, démontre qu'elle permet d'atteindre d'excellents résultats.

Le diamant noir artificiel était également un produit qui attirait l'attention du Jury au plus haut degré. Il remplace le vrai diamant dans le travail des montres et des rubis, et son emploi réalise une économie notable. Tandis que le carat de vrais diamants noirs vaut 27 francs, Guyot-Lupold livre le sien au prix de 6 francs. Ce dernier a presque le poids spécifique du diamant véritable; mais, considéré avec un microscope puissant, il s'en distingue parce qu'il ne présente pas de brillant cristallin, et semble consister en des grains mats et à moitié fondus. En outre, la poudre des vrais diamants est de couleur claire, tandis que celle du diamant artificiel est noire.

La poudre de diamant sert à polir et à creuser les pierres fines, surtout les rubis employés en horlogerie. Il paraît que le diamant noir de M. Guyot-Lupold lime un peu les rubis tendres, mais que, par contre, il est usé par les rubis durs. Ce qui est certain, c'est que le diamant véritable cristallin, le diamant en grains laiteux, le diamant noir naturel du commerce en fragments et le diamant noir artificiel de M. Guyot sont tous mauvais conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

M. Ch. Kopp, de Neuchâtel, a trouvé pour la densité de diverses sortes de diamants les nombres suivants :

1° Diamant ordinaire cristallisé, de luxe	Densité.	3.55
2° Diamant blanc en grain naturel		2.636
3° Diamant noir en grain naturel		2.653
4° Diamant gris du commerce en fragments		3.596
5° Diamant noir artificiel		3.412

Le diamant gris n° 4 est celui qu'on appelle dans le commerce *carbone du Brésil*.

(*La suite prochainement.*)

DOSAGE DE L'ACIDE NITREUX DANS L'EAU POTABLE.

Par M. Ferdinand Fischer.

Traduit pour le *Moniteur scientifique* par M. Charles Baye.

Pour rechercher la présence de l'acide nitreux dans un liquide, *D. Price* (1) y verse de l'empois d'amidon, quelques gouttes d'une dissolution d'iodure de potassium et de l'acide chlorhydrique étendu. 1 milligramme d'acide nitreux dans 1 litre d'eau suffit à produire une coloration violette; 0.2 milligrammes ne la produisent qu'au bout de quelques minutes.

Schoenbein (2) ajoute au liquide de l'empois à l'iodure de potassium (consistant en 1 partie de KI, 20 parties d'empois et 500 parties d'eau), et de l'acide sulfurique étendu; selon lui, ce réactif est assez sensible pour indiquer 1 millionième d'acide nitreux dans une liqueur.

Lersch (3) a prouvé par cette méthode que les thermes de Burtscheid, près d'Aix-la-Chapelle, renferment de l'acide nitreux, mais il croit que cet acide ne se trouve pas originairement dans l'eau. Il s'y formerait au contraire, lorsqu'on la conserve, par réduction des nitrates ou par oxydation de l'ammoniaque.

Trommsdorff (4) suit le précepte de *Richter;* il chauffe jusqu'à l'ébullition, pendant quelques heures, 5 grammes d'amidon, 20 grammes de chlorure de zinc ($ZnCl^2$) et 100 centimètres cubes d'eau, en remplaçant au fur et à mesure l'eau évaporée; il ajoute 2 grammes d'iodure de zinc (ZnI^2); il l'étend de manière à faire 1 litre et il filtre. Cette solution se conserve longtemps, dans l'obscurité, sans décomposition. On ajoute à 50 centimètres cubes d'eau 1 centimètre cube d'acide sulfurique étendu et même quantité de cet empois d'amidon; on compare la couleur bleue avec celle qui se produit dans une solution d'azotite de potasse dont le titre est connu.

Kaemmerer (5) assure que l'on peut obtenir de faux résultats, lorsque l'on acidule avec l'acide sulfurique, parce que les acides organiques de l'eau réduisent l'acide nitrique mis en liberté à l'état d'acide nitreux. Aussi acidule-t-il avec l'acide acétique.

Eby (6) est d'avis que, lorsqu'on fait usage d'empois à l'iodure de zinc et d'acide sulfurique étendu, la formation de l'iodure d'amidon est due généralement à la présence d'un humate de fer très-fin tenu en suspension plutôt qu'à la présence d'un nitrite.

L'auteur avait déjà eu plusieurs fois l'occasion d'analyser des eaux de tourbières ferrugineuses qui ne présentaient aucune coloration, même au bout d'une heure, quand on se servait d'empois, à l'iodure de potassium et d'acide sulfurique. Il en était de même d'une autre source qui s'échappait avec tant de violence qu'elle écumait fortement à la sortie et qui décolorait plus que son propre volume de permanganate de potasse au cinquantième. Du chlorure de lithium, mis dans la source voisine, apparut au bout de douze heures dans l'autre source, et il fut possible de le reconnaître par l'analyse spectrale. Ces expériences ne coïncidant pas avec les observations de Kaemmerer et d'Eby, on ajouta du nitrite de potasse à de l'eau distillée contenant 5 pour 100 d'urine, de même qu'à de l'eau ferrugineuse, fortement colorée, provenant d'une tourbière; on rechercha l'acide nitreux dans ces deux eaux et dans la seconde aussi avant l'addition du nitrite. Pour cela, on en versa 50 centimètres cubes dans un cylindre avec 1 centimètre cube d'empois d'amidon, 0.5 centimètres cubes de solution d'iodure de potassium ($^1/_{200}$) et 1 centimètre cube d'acide sulfurique étendu, d'acide chlorhydrique et d'acide acétique concentré. On observa les colorations en regardant une feuille de papier blanc, de haut en bas, à travers la couche de liquide, haute d'environ 15 centimètres cubes. Les résultats de ces recherches ont été consignés dans le tableau ci-contre :

(1) *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXXIV, p. 76. — *Pharmaceutical Journal*, octobre 1851.

(2) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. I, p. 13. — *Journal für praktische Chemie*, t. LXXXIV, p. 227. — Voir aussi *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CCX.

(3) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. I, p. 244.

(4) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. VIII, p. 358; et t. IX, p. 168.

(2) *Loco citato*, t. XII, p. 377.

(3) *Loco citato*, t. XII, p. 379.

UN LITRE DE LIQUEUR FUT MÉLANGÉ DE :	EAU DISTILLÉE		EAU DISTILLÉE AVEC 50 POUR 100 D'URINE		EAU DE TOURBIÈRE	
	NOMBRE DE MINUTES APRÈS LEQUEL LA RÉACTION APPARAIT	NOMBRE DE MINUTES APRÈS LEQUEL L'EAU DEVIENT TROUBLE	NOMBRE DE MINUTES APRÈS LEQUEL LA RÉACTION APPARAIT	NOMBRE DE MINUTES APRÈS LEQUEL L'EAU DEVIENT TROUBLE	NOMBRE DE MINUTES APRÈS LEQUEL LA RÉACTION APPARAIT	NOMBRE DE MINUTES APRÈS LEQUEL L'EAU DEVIENT TROUBLE
Acide sulfurique.....	.....	.....	.....	.....	70 : Coloration violette.	.....
— chlorhydrique.....	.....	.....	.....	.....	120 : *Idem*.....	.....
— acétique	.....	.....	.....	.....	.....	.....
0gr.213 KNO^2 : Acide sulfurique....	10 : Coloration faiblement violette.	80 : Coloration en bleu violet.	.....	.....	6 : Coloration faiblement violette.	90 : Coloration en bleu violet.
0gr.213 KNO^2 : — chlorhydrique.	12 : *Idem*.....	.....	.....	.....	10 : *Idem*.....	.....
0gr.213 KNO^2 : — acétique.....	.....	.....	.....	.....	.....	.....
0gr.426 KNO^2 : Acide sulfurique....	1 : Coloration violette.	6 : Coloration en bleu violet.	180 : Coloration violet faible.	.....	1 : Coloration violette.	8 : Coloration en bleu violet.
0gr.426 KNO^2 : — chlorhydrique.	2 : *Idem*.....	40 : Coloration en bleu sombre.	.....	.....	2 : *Idem*.....	30 : Coloration en bleu.
0gr.426 KNO^2 : — acétique	120 : Faiblement violette.	30 : Coloration en bleu violet.	.....	.....	180 : Coloration très-faible.	30 : Coloration en bleu violet.
2gr.125 KNO^2 : Acide sulfurique....	Immédiatement, coloration bleue.	Coloration immédiate.	Immédiatement, coloration bleue.	Coloration immédiate.	Immédiatement, coloration bleue.	Coloration immédiate.
2gr.125 KNO^2 : — chlorhydrique.	Immédiatement, coloration violette.	2 : Coloration bleue.	Immédiatement, coloration violette.	6 : Coloration bleue..	Immédiatement, coloration violette.	3 : Coloration en bleu violet.
2gr.125 KNO^2 : — acétique	15 : Coloration faiblement violette.	150 : Coloration en bleu violet.	60 : Coloration faiblement violette.	200 : Coloration violette.	40 : Coloration faiblement violette.	160 : Coloration en bleu violet.

Le procédé de Kæmmerer est donc impraticable parce qu'il est trop peu sensible (1). La méthode colorométrique de Trommsdorff n'est pas suffisamment exacte parce que les matières organiques, celles notamment qui sont d'origine animale, retardent considérablement la réaction et même parfois l'empêchent complétement d'apparaître. Dans une autre expérience, une eau de source exempte de nitrite, mais renfermant de l'acide nitrique, et mélangée d'urine, donna le jour suivant une forte réaction d'acide nitreux, due évidemment à la réaction du nitrate. Lorsque l'on acidule par l'acide chlorhydrique, la réaction est également moins sensible qu'avec l'acide sulfurique, mais elle est beaucoup plus exacte car il arrive quelquefois que ce dernier acide sépare de l'iode pur de l'iodure de potassium (2).

Lersch (3) a dit que les eaux de Burtscheid acidulées par l'acide sulfurique donnent un distillat dont quelques gouttes suffisent pour former de l'iodure bleu d'amidon et *Wildenstein* (4) a prouvé que la matière qui décomposait l'iodure de potassium était en réalité de l'acide nitreux; le distillat exempt de chlore décolorait le permanganate de potasse, et donnait avec le sulfate de fer la coloration brunâtre que l'on connaît. Or Fresenius (5) prouve que lorsqu'on ajoute un peu d'acide acétique à une dissolution ne renfermant pas plus de 6 milligrammes environ d'acide nitreux par litre, cet acide distille sans décomposition et peut être dosé d'une manière très-exacte dans la liqueur distillée à l'aide du permanganate de potasse.

Feldhaus (6) est le premier qui ait dosé l'acide nitreux par le caméléon en solution acide fortement étendue; 1 centimètre cube de permanganate normal correspondant à 0.5 d'équivalent en milligrammes = 19 milligrammes N^2O^3 (NO^3), et à $42^{mgr}.5$ de KNO^2 ($KONO^3$). Le procédé a été perfectionné par *Gille* (7) et par *Kubel* (8) et approprié aux analyses d'eaux. 100 centimètres cubes d'eau sont mélangés avec un excès de dissolution de caméléon et avec 5 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu, décolorés par la dissolution de fer et retitrés par le caméléon.

Pour vérifier ces indications, on prit 1 litre d'eau distillée, on y ajouta 5 pour 100 d'urine ainsi que d'eau de tourbière et 10 ou 100 centimètres cubes d'une solution de nitrite de potasse. 200 centimètres cubes de cette dissolution furent acidulés par l'acide acétique; on en distilla 100 centimètres cubes environ et l'on titra par le caméléon. Le résidu de la distillation ne donnait pas la réaction de l'acide nitreux. En outre, on mélangea 200 centimètres cubes de la dissolution avec 5 centimètres cubes d'acide sulfurique étendu et avec du caméléon au cinquantième jusqu'à forte coloration rouge, puis on décolora par le sulfate de fer ammoniacal et l'on retitra par le caméléon jusqu'à faible coloration rouge; les quantités de permanganate au cinquantième, exigées par les 200 centimètres cubes, furent les suivantes :

	Avant la distillation.	Le distillat.
Solution pure.....	$4^{cc}.54 = 3^{mgr}.859$ KNO^2.	$4^{cc}.50 = 3^{mgr}.825$ KNO^2.
Avec l'urine.....	$29^{cc}.55$.....	$3^{cc}.92 = 3^{mgr}.332$ —
Avec la tourbe	$8^{cc}.90$.....	$3^{cc}.80 = 3^{mgr}.230$ —
Solution pure.....	$0^{cc}.50 = 0^{mgr}.425$.....	$0^{cc}.45 = 0^{mgr}.383$ — $0^{cc}.42 = 0^{mgr}.357$ —
Avec l'urine.....	$20^{cc}.50$.....	$0^{cc}.25 = 0^{mgr}.213$ —
Avec la tourbe	$4^{cc}.85$.....	$0^{cc}.32 = 0^{mgr}.272$ —
Solution pure.....	$8^{cc}.87 = 7^{mgr}.539$	$8^{cc}.34 = 7^{mgr}.089$ —

Le procédé de *Kubel* est donc tout à fait insuffisant en présence de matières organiques facilement décomposables; la distillation avec l'acide acétique recommandée par *Fresenius* donne au contraire de très-bons résultats.

(1) Voir *Zeitschrift für analytische Chemie.*
(2) Mohr. *Titrirmethode*, 4e édition, p. 343.
(3) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. I, p. 244.
(4) *Loco citato*, t, I, p. 245.
(5) *Loco citato*, t. XII, p. 428.
(6) *Loco citato*, t. I, p. 426.
(7) *Journal für praktische Chemie*, t. LXXIII, p. 473.
(8) *Loco citato*, t. CII, p. 229. — *Anleitung zur Untersuchung von Wasser*, p. 75.

La sensibilité de cette dernière méthode est remarquable : 20 centimètres cubes d'une solution de nitrite de potasse pure ne renfermaient que $0^{mgr}.213$ KNO^2 ; en présence de l'empois à l'iodure de potassium, elle ne donnait au bout de dix minutes qu'une faible coloration violette. On l'étendit de 200 centimètres cubes d'eau ; on acidula par l'acide acétique et l'on soumit à la distillation.

Les 2 premiers centimètres cubes distillés furent traités par l'empois à l'iodure de potassium et par l'acide sulfurique étendu. Au bout de cinq minutes apparaissait une coloration violette ; au bout de quarante minutes une coloration bleu sombre.

200 centimètres cubes d'eau de source, acidulée par l'acide acétique, ne présentaient pas la coloration même au bout de six heures de l'iode ; acidulée par l'acide sulfurique, cette eau ne donnait, au bout de dix minutes, qu'une faible coloration violette. On distilla avec 2 centimètres cubes d'acide acétique. Les 3 premiers centimètres cubes passés à la distillation furent mélangés d'empois à l'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique. Au bout de trois minutes déjà apparaissait une coloration bleu violet, au bout de trente minutes une coloration bleu sombre.

La distillation avec l'acide acétique ne décomposant que le nitrite, ce procédé est non-seulement *le plus exact*, mais aussi *le plus sensible* de tous ceux que l'on connaît.

Schœnbein (1) recommande d'aciduler avec de l'acide nitrique étendu l'eau dans laquelle on veut rechercher les nitrites et d'ajouter de l'acide pyrotannique ; l'acide nitreux brunit le liquide. La méthode n'offre évidemment aucun avantage particulier ; elle est beaucoup moins sensible que celle à l'empois ioduré, aussi n'a-t-elle jamais été d'un emploi général.

E. Kopp (2) mélange environ 2 centimètres cubes d'une dissolution de diphénylamine dans l'acide sulfurique concentré avec quelques gouttes de l'eau à analyser ; ne contient-elle que quelques traces d'une combinaison nitreuse ou nitrique, il se produit presque instantanément une belle coloration bleu d'azur. Comme le nitrate donne la même réaction, ce procédé ne peut être employé pour rechercher l'acide nitreux dans les eaux de source.

Griess (3) mélange 100 centimètres cubes d'eau avec $0^{cc}.5$ d'une solution saturée à froid d'acide diamidobenzoïque et acidule par l'acide sulfurique. Au bout de dix à quinze minutes, le liquide se colore en jaune plus ou moins foncé, s'il contient de l'acide nitreux. Le titrage a lieu par comparaison avec des dissolutions d'un titre connu.

Mohr (4) mélange avec une dissolution d'iodure de potassium, avec de l'acide chlorhydrique étendu et de l'empois. Il mesure la coloration à l'aide de $^1/_{100}$ d'hyposulfite de sodium.

Ces méthodes ne sont pas aussi sensibles et aussi exactes que la distillation avec l'acide acétique, parce qu'elles sont influencées par la présence des matières organiques.

Voici la méthode qui convient généralement pour les analyses *ordinaires* d'eaux de source servant à l'alimentation des villes. On mélange 50 centimètres cubes de l'eau fraîchement puisée, dans un cylindre de verre large de 2 à $2^c.5$, avec 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique étendu, $0^{cc}.5$ d'une dissolution d'iodure de potassium ($^1/_{200}$) et 1 centimètre cube d'empois d'amidon. Si l'on a de nombreuses analyses à faire, on peut aussi bien employer de l'empois à l'iodure de zinc. On agite et on observe la coloration qui se produit en regardant de haut en bas à travers la couche de liquide, haute de 12 à 15 centimètres. On distingue 3 sortes de titres : On désigne par 1 celui qui correspond à l'apparition de la couleur violette au bout de dix à quinze minutes. Le titre 2 correspond à l'apparition immédiate de cette couleur et le titre 3 à la coloration bleue instantanée du mélange.

Analyse exacte. Si, dans l'essai qui a été indiqué, on ne voit pas apparaître de coloration violette au bout de quinze minutes, ou si cette coloration est faible, on acidule par l'acide acétique 250 à 500 centimètres cubes d'eau et l'on distille. Aux 3 à 4 premiers centimètres cubes passés à la distillations ; on ajoute une goutte d'acide chlorhydrique étendu, un peu d'empois et 2 à 3 gouttes de dissolution d'iodure de potassium. Il suffit des plus faibles traces d'acide nitreux, pour donner la coloration violette ou la coloration bleue.

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. I, p. 319.

(2) *Jahresbericht des physikalischen Vereines zu Frankfurt*, 1873, p. 19.

(3) *Liebig's Annalen der Chemie*, t. 154, p. 333. — *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. X, p. 42.

(4) *Titrirmethode*, 4e édition, p. 343.

Si au contraire, dans l'essai préliminaire, la coloration était bleu violet ou bleue, il faudrait distiller de 100 à 150 centimètres cubes, aciduler par l'acide sulfurique pur étendu, et ajouter du caméléon au $^1/_{50}$, jusqu'à ce que le liquide reste encore au bout de dix minutes faiblement coloré en rouge. 1 centimètre cube de permanganate au $^1/_{50}$ correspond à 0.01 équivalent en milligrammes = $0^{mgr}.38.N^2O^5(NO^5)$, à $0^{mgr}.47\,HNO^2(HO,NO^3)$ ou à $0^{mgr}.85\,KNO^2(KO,NO^3)$.

LEÇONS SUR LA FABRICATION DE LA BIÈRE

CONSIDÉRÉE

AU POINT DE VUE CHIMIQUE (1).

Faites à la Société des arts, de Londres, par le docteur J. GRAHAM.

V

Dans notre dernière réunion, je vous ai dit que la diastase, lorsqu'elle était dissoute, agissait sur l'amidon et que dans le premier moment de l'action, — suivant plusieurs conditions telles que la proportion de l'amidon par rapport à celle de la diastase, la température, la durée de l'infusion, et la quantité d'eau — la dextrine était au sucre dans le rapport de 2 à 1. Je vous ai montré ensuite que cet écart diminuait graduellement, de façon que, dans le procédé anglais où la température est d'environ 65° centigrades, les substances devenaient en proportions égales, c'est-à-dire dans le rapport de 1 à 1. Je vous ai fait remarquer qu'en poursuivant l opération à des températures plus élevées, le rapport se trouvait interverti et donnait 2 parties de sucre pour 1 de dextrine ; enfin je vous ai expliqué la nature de ce phénomène dont la clef a été trouvée par M. Sullivan, grâce à ses habiles et ingénieuses recherches. Nous avons vu que ce dernier résultat ne pouvait pas être dépassé, parce que la substance particulière que je vous ai dite renfermer 2 parties de sucre pour 1 de dextrine, n'était pas en réalité un composé de sucre et de dextrine, mais une substance sucrée particulière qui a été appelée *maltose*. Il a été démontré qu'avec ce produit on pouvait faire varier les rapports du sucre à la dextrine dans des limites fixes, mais infranchissables, et que ces rapports pouvaient être ultérieurement modifiés par l'addition de sucre, même de sucre de canne.

Toutefois, je vous ai signalé le danger qu'avait l'emploi du sucre de canne brut, comme pouvant donner lieu à une fermentation putride et produire des ferments autres que ceux qu'on doit avoir. Après vous avoir conseillé d'opérer vous-même la conversion du sucre de canne ou de l'amidon en glucose, je vous ai indiqué les moyens d'augmenter la proportion de dextrine ; — résultat que l'on obtient non-seulement en changeant la nature même du brassage, et en prolongeant la durée de l'infusion, mais en ajoutant au moût du grain non malté. Pour venir au devant de toutes les critiques possibles à ce sujet, je vous prie de vous rappeler la recommandation que j'ai faite de n'employer que du grain séché au four à une température élevée. Et cette condition de forte chaleur ne doit pas vous effrayer, car vous n'aurez pas à faire avec des matières albuminoïdes, mises en présence d'une grande quantité d'humidité, mais seulement de celle qui est naturelle au grain en général. Plus tard, quand je vous exposerai mes idées sur les modifications à apporter dans nos procédés de fabrication, je reviendrai sur cet emploi du grain non malté. Nous avons ensuite étudié la décoction et, bien que mes opinions à ce sujet ne soient pas, je le sais, généralement partagées, je continue de les maintenir. Je vous ai dit que par une longue ébullition on précipitait non-seulement cette albumine qui se coagule à une température élevée après un quart d'heure ou une demi-heure, mais qu'aussi on altérait et détruisait la structure moléculaire ou complexité des corps albuminoïdes, qui devenaient en cet état propres à nourrir les ferments qui serviront plus

(1) Voir le *Moniteur scientifique*, livr. 390, p. 531-538; livr. 391, p. 618-626, livr. 392, p. 757-767, et livr. 394, p. 899-909.

tard. Il est très-possible que certaines personnes de cet auditoire aient pensé, — comme un de mes amis, brasseur distingué — que je vous proposais de faire bouillir vos moûts aussi longtemps qu'on le fait en Belgique; mais détrompez vous, tel n'est pas mon avis. Quand j'insiste si fortement sur la nécessité de l'ébullition, c'est parce que j'ai appris dans ces derniers mois que certains brasseurs considéraient comme suffisante une décoction de trois quarts d'heure à une heure de durée. Ce temps ne me paraît pas assez long, et si l'on opère sur du malt préparé avec de fortes orges, il est préférable de prolonger l'ébullition pendant deux heures et même davantage.

Enfin, après avoir traité des diverses sortes de houblons, nous en sommes restés à l'opération du refroidissement dont je vais m'occuper actuellement.

Dans le refroidissement, il se forme un précipité qui est dû à deux causes, dont la principale est la simple action du froid. Une portion de la matière albuminoïde, le tannate d'albumine, tombe au fond, mais l'autre partie du précipité est le résultat de l'oxydation. Le précipité peut renfermer accidentellement de l'amidon; j'espère que sa présence, conséquence d'un brassage incomplet, ne se rencontrera pas dans vos moûts. Lorsque, dans un refroidissement prolongé des moûts chauffés à une haute température, on opère complétement avec des refroidisseurs ouverts, on soumet ces liquides à l'action de l'air, et par conséquent à l'oxydation. Si la durée de l'opération est très-longue, l'action de l'oxygène se continue plus longtemps et l'on obtient des températures entre 37°.77 et 48°.88 centigrades qui sont pleines de danger, et cela d'autant plus qu'il existe dans la liqueur une plus ou moins grande proportion d'amidon soluble. Les corps albuminoïdes, en s'altérant, donnent lieu à une décomposition de la nature de celle qui est due à l'action d'organismes vivants, et dans ce cas elle est en effet de ce genre.

Je vous ai dit que la formule du sucre de raisin ou glucose était C^6, H^{12}, O^6; si vous la divisez en deux parties égales, vous aurez deux molécules, contenant chacune C^3, H^6, O^3, ou, en d'autres termes, de l'acide lactique, et vous pouvez considérer comme s'effectuant ainsi la production de l'acide lactique de la glucose. Figurez-vous que mes deux mains unies ensemble représentent la structure moléculaire de la glucose : si je viens à les séparer l'une de l'autre, vous aurez une idée de ce qui paraît se passer dans la formation de l'acide lactique. La production de cet acide ne donne lieu ni à dégagement de gaz, ni à précipité, c'est la conséquence d'une simple altération de l'arrangement des molécules. Cette action particulière s'effectue d'autant mieux que les températures entre 37°.77 et 15°.55 à 21°.11 centigrades durent plus longtemps, et que le moût renferme une proportion plus ou moins grande de matières albuminoïdes putréfiantes. Un refroidissement rapide est donc essentiel, et nous avons été fort heureusement pourvus par de très-habiles constructeurs d'un grand nombre de dispositions ingénieuses qui permettent de refroidir rapidement les moûts, même par des temps chauds et humides. Je signale surtout ces conditions atmosphériques, parce que ce sont celles qui donnent le plus de difficulté pour effectuer vite le refroidissement. Tous ces appareils sont très-nombreux, et je me garde avec intention d'en citer aucun, pour ne pas laisser supposer que j'attache une plus grande valeur à l'un qu'à l'autre. Leur construction est basée sur deux principes différents; les uns se recommandent aux partisans de la théorie de Pasteur, et ne laissent pas les moûts exposés à l'action de l'air; les autres s'adressent aux disciples de Liebig qui admettent que la présence d'un peu d'air peut avoir ses avantages. Quant à moi j'attache fort peu d'importance à ce point, parce que je ne crois pas que l'opération du refroidissement soit d'assez longue durée pour que le moût reçoive de l'air une grande quantité de germes, en tenant pour vraie la théorie de Pasteur. Je pense qu'il en reçoit bien davantage dans la cuve à fermenter avant que celle-ci soit en pleine activité. D'autre part l'oxydation qui se produit à un certain degré est peut-être plutôt avantageuse que nuisible.

Le moût, une fois refroidi d'après l'ancienne méthode et se trouvant encore sur le refroidisseur, est jugé sain et bon par les praticiens s'il remplit les conditions suivantes : lorsque sa surface offre à l'œil une teinte noirâtre, on en conclut que le malt et le brassin ont été convenablement traités. Mais, d'un autre côté, vient-on à observer une nuance rougeâtre, c'est un indice de putréfaction. Or cette teinte peut provenir soit du malt qui était mauvais,

et qui renfermait dans son sein les germes de putréfaction, soit du moût qui contenait de l'amidon, et nous savons combien cette substance se décompose rapidement à une température élevée en présence des matières albuminoïdes. Toutefois, je suppose que dans la plupart des cas cet aspect rougeâtre est le fait de la malpropreté des refroidisseurs employés, et que ce *renard*, comme l'appellent les brasseurs, est réellement dû à des ferments putréfiants qui se trouvent mis très-souvent en contact avec de la matière albuminoïde putride qui a été laissée sur le refroidisseur. J'ajouterai que cette action se continue pendant toute la fermentation, que la matière putride s'inocule dans les parois mêmes des cuves à fermenter, de sorte qu'il est ensuite très-difficile de se débarrasser de ce véritable virus. Les meilleures matières dont on puisse faire usage, pour nettoyer et purifier ces refroidisseurs, sont le chlorure de chaux et la chaux vive, ou un mélange de ces deux produits, mais non le bisulfite de chaux. Ces deux corps ont des actions différentes et bien tranchées. Le chlorure de chaux contient de l'oxygène sous une forme qui permet de s'en débarrasser facilement, et l'acide sulfureux, avide d'oxygène, est, au besoin, un adjuvant très-précieux quand il s'agit de prévenir l'acétification. Mais pour le nettoyage des refroidisseurs ouverts ou d'autres ustensiles de brasserie, il est préférable d'employer une matière comme le chlorure de chaux, qui oxyde, brûle et détruit les impuretés. Il va sans dire qu'après ce traitement, il faut laver tous les appareils à l'eau bouillante pour que le nettoyage soit complet.

Cette opération du refroidissement est continuée jusqu'à ce que la température soit tombée à 18°.88 ou 17°.77 centigrades et même quelquefois plus bas. A Burton on descend jusqu'à 13°.88, et en Bavière jusqu'à 5°.55; je n'ai pas besoin d'ajouter qu'on ne peut arriver à ces températures que par l'emploi de la glace, si l'on opère au printemps ou en automne.

J'arrive maintenant à la fermentation, sujet le plus important de tous, parce que c'est de cette opération plus que de toute autre peut-être que dépend dans la fabrication la bonne qualité de la bière. Une légère erreur dans le maltage, ou même dans le brassage, peut ne pas avoir des conséquences sérieuses, mais il n'en est pas de même pour le procédé de fermentation, la moindre faute entraîne des résultats très-préjudiciables. Avant de commencer l'examen de l'un quelconque des procédés employés, il convient de consacrer quelques instants à l'étude des vues théoriques qui se rapportent à la fermentation. Considérons d'abord la théorie de Liebig et de son école. Cette théorie et celle de Gay-Lussac, Gerhardt et plusieurs autres — parmi lesquels Mülder — soutient que, dans certaines conditions, un corps azoté, et de nature albuminoïde, se dissocie et se décompose; que son équilibre est troublé, et que dans cet état il est capable de communiquer cette perturbation à la molécule de sucre qui se trouve près de lui. Ces chimistes considèrent donc la fermentation comme une action complétement chimico-physique. Gay-Lussac prétend que l'oxydation de la matière albuminoïde est un caractère essentiel du phénomène, ce qui peut être vrai jusqu'à un certain point; seulement on observe que la fermentation se continue encore lorsque la matière n'est plus en présence de l'air, et que cet air même semble arrêter la marche de l'action. L'autre théorie fit sa première apparition vers l'année 1836. Schwann, chimiste allemand, soutint qu'il n'y avait réellement fermentation que lorsqu'il y avait des cellules, et que les organismes vivants étaient les seuls agents de ce changement. Par suite, la fermentation devenait un phénomène vital. On ne fit pas de grands efforts pour répandre ces idées parmi les savants et le public, qui continuèrent, en général, d'adopter la théorie de Liebig jusqu'au jour où Pasteur reprit le sujet et l'élabora avec cette étonnante énergie et cette pénétration scientifique qui le distinguent à un si haut degré. La série d'expériences qu'il avait effectuées et dont il publia les résultats démontra que les fermentations sont le fait d'actions vitales. Il poursuivit ses essais pendant plusieurs années et fit connaître des faits du plus grand intérêt. Il soutient, en opposition avec Liebig, Gay-Lussac, Mülder et autres, que la fermentation alcoolique — qui intéresse surtout les brasseurs — n'est pas due à la mort et à la putréfaction des cellules dont se compose la levûre, mais à l'action d'organismes vivants et croissants. Je vous ai déjà dit que sous certaines conditions, — l'une de solubilité, et l'autre de température convenable, — la diastase qui est un corps albuminoïde soluble, la matière albumineuse de la salive et plusieurs autres sécrétions animales avaient le pouvoir de convertir l'amidon en sucre; je vous ai dit aussi que l'alcool, soumis à l'action

de l'oxygène en présence du noir de platine, s'oxyde et passe d'abord à l'état d'aldéhyde et puis à celui d'acide acétique. Ces divers faits furent opposés à la théorie de Pasteur, parce que ces deux phénomènes étaient considérés comme des phénomènes de fermentation. Quant à la conversion de l'amidon en sucre, ce n'est nullement, au point de vue de Pasteur, un cas de fermentation ; la même action est produite par l'acide sulfurique dilué à la température de l'ébullition, et nous savons comment certaines compagnies convertissent par ce moyen l'amidon en sucre. Il est très-vrai qu'on obtient aussi, de l'alcool, du vinaigre ou acide acétique sous certaines conditions, et qu'il existe probablement une autre exception pour le cas dont je vous ai parlé, celui de la production de l'acide lactique par le dédoublement des molécules du sucre. Toutefois, bien qu'on puisse former de l'acide acétique sous l'action du ferment appelé *mycoderma aceti*, tirer de l'acide lactique du sucre sans le secours des petits organismes dont je vais vous parler, et qu'on puisse enfin produire ces substances, en de certaines conditions, par des causes purement chimiques, il n'en est pas moins vrai qu'on n'a pas encore trouvé le moyen de convertir le sucre en alcool par des opérations purement chimiques ou physiques. Nous sommes donc toujours obligés d'avoir recours à ces petits organismes, pour obtenir la décomposition, et d'admettre avec Pasteur que le phénomène qu'il a qualifié de véritable fermentation, est produit uniquement par des organismes vivants et non par la putréfaction de la matière organique.

Si l'on prend un échantillon de moût ordinaire, et si, après l'avoir fait bouillir ou non (dans le premier cas l'action est plus rapide), et l'avoir placé dans une capsule ou dans un flacon, on vient, après un certain temps, à en examiner une goutte sous le microscope, on s'aperçoit qu'elle renferme une foule de très-petits organismes. Voici sous un microscope une goutte de moût que j'ai conservée de cette manière : cet échantillon de moût m'avait été envoyé d'Edimbourg pour que j'en fisse l'analyse; il avait été pris du soutirage qui avait été opéré à une température d'environ 50° centigrades, et mis dans un flacon bouché et parfaitement scellé. Mes occupations ne me permirent pas d'en faire aussitôt l'analyse, et ce n'est que quelques semaines plus tard que je songeai à l'ajouter à d'autres échantillons que j'avais choisis pour déterminer, à votre intention, le rapport du sucre à la dextrine qui existe généralement dans l'opération du brassage. Un faible effort pour enlever le bouchon le fit partir avec une extrême violence et j'eus beaucoup de peine à sauver un peu du liquide contenu dans le flacon. Une fermentation très-énergique avait eu lieu, il s'était produit une quantité énorme d'acide carbonique, probablement associé à d'autres gaz, et la présence de l'alcool était là évidente. Je plaçai une goutte du liquide sous le microscope, et vis qu'elle était remplie d'un grand nombre de petits organismes; c'est ce qu'on observe toujours tôt ou tard, si l'on vient à laisser du moût exposé à l'action de l'air. Dans ce cas particulier, il n'avait été laissé à cette action que pendant son parcours du trou de coulée dans le flacon, et ce court espace de temps avait été suffisant. Ces petits organismes sont, en vérité, très-intéressants, et si vous regardez les dessins qui les représentent, vous remarquerez de nombreuses petites cellules, les unes rondes ou légèrement ovoïdes, les autres agglomérées ou formant des cordons assez semblables à des saucisses unies bout à bout. Parmi ces animalcules, il en est qui occasionnent la fermentation alcoolique, et ils sont connus sous le nom de *mycoderma cervisiæ*. On a appliqué le terme torulacées (*torulæ*) à ces petits organismes pour les distinguer d'une autre série d'animalcules que l'on trouve aussi dans ces infusions et qui ont été appelés bactériums (*bacteria*). Ces derniers offrent des formes très-variées ; quelques-uns ressemblent à des tubes excessivement petits de $0^{mm},004$ à $0^{mm},05$ de longueur, avec un petit septum ou cloison dans le milieu qui divise le tube droit en deux parties égales. Parfois ils sont recourbés et montrent à ce point de jonction une grande flexibilité qui permet à une portion de l'animal de se replier sur l'autre. Quelquefois ils sont stationnaires, mais généralement ils fendent le liquide avec une grande rapidité, tantôt en droite ligne, tantôt en tournoyant, ou ils accomplissent des évolutions oscillatoires dans tous les sens ; en un mot, ils se livrent à des mouvements de tous genres. En outre, vous remarquerez, en examinant du lait aigri, ou du moût de bière, une quantité de petits corpuscules qui présentent la forme de deux cercles joints, comme le chiffre 8. Ils sont quelquefois réunis au nombre de trois ou quatre, et d'autres fois au nombre de douze

ou quinze, formant une suite assez semblable à celle des grains d'un chapelet. Le mode de reproduction des bactériums est très-simple; au point de division dont nous avons parlé, il existe souvent une simple fissure, et c'est par là ordinairement que s'opère la séparation des deux portions du microzoaire; leur reproduction consiste donc en un dédoublement. La dimension des torulacées varie depuis un point infiniment petit jusqu'à $0^{mm},0015$ de diamètre. Ces organismes se reproduisent d'une tout autre manière. Quand on les examine au microscope, on voit, au bout d'un certain temps, apparaître sur la cellule un petit prolongement qui grandit progressivement et finit par former un bourgeon ; celui-ci se détache alors de la cellule mère et constitue un microzoaire nouveau ; c'est là, on le voit, un mode de reproduction par gemmation ou bourgeonnement. Les brasseurs allemands pensaient depuis longtemps que la variété particulière de cellules torulacées, de forme ovoïde, que l'on trouve dans la pratique de la fermentation basse ou de fond, se reproduisait par émission de petites spores, et que celles-ci étaient transportées dans l'air à travers les moûts par l'intermédiaire de l'acide carbonique ; en d'autres termes, ils considéraient ces corps comme de petits champignons ou *fungi*, et c'est, en effet, ce que l'on a prouvé dans ces derniers temps être réellement la vérité. On a pris de ces cellules et on les a placées sur une tranche de pomme de terre; après un certain temps, la petite cellule a émis un long filament à l'extrémité duquel s'est produit un mycélium qui a démontré clairement que la torulacée représentait seulement une phase de la vie d'un fungus d'organisation très-basse ; il s'agit donc bien ici d'une série de petits champignons, qu'on peut considérer comme les anneaux qui constituent la chaîne vitale de ces organismes.

Pasteur a été conduit par ses recherches sur les germes à une méthode par laquelle on peut former de la levûre pure. Si l'on examine différents échantillons de levûre au microscope, on remarquera qu'il est fort rare d'y voir uniquement des cellules complètes de torulacées, rondes ou ovoïdes, mais qu'il s'y trouve aussi des bactériums qui ressemblent les uns à de petits points oscillants, d'autres à des tubes de diverses longueurs, tous animés d'un mouvement plus ou moins rapide. Je suis fâché de dire que dans beaucoup de cas on observe un nombre considérable de ces corpuscules qui constituent, suivant Pasteur, ce qu'il a appelé la *maladie du ferment*, parce qu'ils produisent au point de vue de la brasserie une forme maladive de fermentation.

Pour se débarrasser de ces ferments destructeurs, Pasteur propose de prendre un échantillon de levûre ordinaire et d'y ajouter une solution sucrée. La levûre se met en fermentation, et lorsqu'elle a fini ou à peu près de fermenter, on décante la liqueur qui surnage et on ajoute une nouvelle solution de sucre. Tout naturellement les cellules, pendant cette opération, deviennent faibles et perdent leur vigueur, aussi doit-on les placer ensuite dans un flacon ou vase fermé, dans lequel on verse un peu de moût préalablement bouilli pour les rétablir dans leur première vitalité. On obtient ainsi une nouvelle proportion de levûre qui ne contient aucun de ces bactériums, comme on peut en juger au moyen du microscope. Il reste alors à produire une plus grande quantité de cette levûre, et voici comment on opère. On prend un récipient en verre, en fer ou en toute autre matière, qui est muni à sa partie supérieure d'un tube en caoutchouc et à sa partie inférieure d'une cannelle qui peut se fermer en dehors. Si l'on verse du moût dans ce récipient et si on le fait bouillir, on parviendra par l'action de la vapeur à purger complétement l'intérieur du vase de tous les petits germes ou de toutes les spores qui auraient pu y tomber de l'atmosphère. Aussitôt cette opération terminée, on ferme le tube supérieur par lequel s'est dégagée la vapeur entraînant tous les corpuscules. Une fermeture en verre adaptée au caoutchouc permet d'introduire de la levûre dans le vase et de le fermer hermétiquement. On fait passer à deux reprises un peu de cette levûre particulière que nous avons déjà produite dans l'appareil et on le livre à lui-même après avoir parfaitement bouché l'ouverture du tube. Au bout de très-peu de temps la fermentation s'établit, et l'on obtient ainsi une moisson de cellules parfaitement pures de torulacées, les *mycoderma cervisiæ*. Je dois dire que pour plus de sécurité l'on charge les grands appareils avec de l'acide carbonique pur.

Il est donc possible de produire ou cultiver de la levûre pure ; et lorsqu'on l'a obtenue, il est facile de la conserver saine par un procédé fort simple qui consiste à faire fermenter à

de basses températures. On peut se servir pour cela d'une portion du liquide en fermentation, de manière à former une quantité de levûre suffisante pour tout le brassin. Il faut bien se garder naturellement d'employer l'écume ou la levûre défectueuse et chargée de produits étrangers qui s'échappe au commencement; enfin, il faut tenir cette levûre froide jusqu'au moment de son emploi. Les cellules des torulacées sont ordinairement circulaires, et c'est ce qu'on observe généralement dans le produit anglais; cependant elles sont quelquefois ovoïdes, comme dans la levûre de Burton, où elles offrent en masse ce caractère.

Je n'abandonnerai pas ce sujet sans recommander de n'employer dans aucun cas de la vieille levûre, et de ne pas la laisser exposée à l'air, parce qu'alors elle reçoit rapidement non-seulement de l'oxygène qui déterminerait son oxydation, mais encore de ces petits organismes qui flottent dans l'atmosphère. En conséquence, la levûre doit être lavée, pressée et conservée au frais dans un vase parfaitement clos. En la tenant à l'abri de l'air on évite l'oxydation, et en la gardant au frais on met une limite aux chances de putréfaction. Les Allemands ne se contentent pas de ces précautions, ils mélangent la levûre avec du sucre et même avec du charbon; mais le moyen le plus simple de conservation et que je crois suffisant me paraît être celui que j'ai d'abord indiqué. Le microscope, — cet instrument indispensable à un brasseur et dont il doit faire usage tous les jours,— servira à constater la pureté du ferment à employer; c'est-à-dire qu'il permettra de reconnaître si la levûre renferme ces cellules nécessaires de *torulacées*, et si celles-ci ne sont pas associées à un grand nombre de ces *bacteriums* dont nous avons démontré la mauvaise influence. Mais cela ne suffit pas. Le microscope vous montrera bien la pureté des petits organismes qui vont être utilisés, mais il importe aussi de connaître l'énergie potentielle d'un échantillon donné de levûre, et l'instrument ne vous apprendra pas si cette levûre produira une fermentation active ou non. Il vous dira si vos *torulacées* ne sont pas mêlées à des *bacteriums* si préjudiciables à la fermentation, mais il ne vous enseignera pas si ces organismes particuliers jouissent d'une grande vitalité et s'ils sont capables de fournir une forte somme de travail dans un temps donné. J'ai cherché, en conséquence, les moyens propres à constater, dans l'espace de douze heures, l'énergie comparative de deux échantillons de levûre, et voici le procédé très-simple auquel je me suis arrêté. Je commence par verser une certaine quantité de moût, un litre à peu près pour chaque expérience, dans deux flacons à fermentation. Je prends alors les deux échantillons de levûre et les presse entre deux feuilles de papier buvard afin de leur enlever l'humidité et de pouvoir en déterminer assez exactement le poids. Je prends ensuite deux grammes de chaque échantillon, — poids correspondant à 2 livres environ par baril, — et je les place dans leurs flacons respectifs d'essai que je ferme hermétiquement. Chacun des appareils consiste en un flacon à tube court qui traverse le bouchon mais ne descend pas jusqu'au liquide. Ce tube est réuni par un morceau de caoutchouc à un long tube qui pénètre à travers un bouchon dans un autre flacon, sans arriver jusqu'au liquide. Enfin, ce dernier flacon communique inférieurement avec un autre muni d'un long tube qui, baignant dans la partie inférieure du liquide, se redresse et vient plonger jusqu'au fond dans un verre gradué. Dès que l'action a commencé, la fermentation s'établit avec plus ou moins de force, suivant l'énergie de la levûre, et il se produit de l'acide carbonique. Or, on peut considérer ce gaz comme donnant la mesure très-exacte de la puissance plus ou moins grande de la fermentation. Ce gaz acide carbonique passe au moyen du tube de communication du vase à fermentation dans le second flacon qui renferme une solution saturée de sel commun, afin d'empêcher le gaz de s'y dissoudre, il presse sur la surface du liquide et en chasse une partie dans l'éprouvette graduée. Cette quantité plus ou moins grande de liquide donne la mesure de l'énergie de la fermentation et par conséquent de la levûre. Les conditions de l'expérience sont les mêmes dans les deux appareils, et l'on peut ainsi parfaitement, en douze heures, comparer les deux échantillons de levûre et être fixé sur les intensités respectives de leur pouvoir décomposant. Dès que les fermentations ont commencé de s'établir, il faut se garder de changer les appareils de place, afin qu'ils restent dans les mêmes conditions de température. Le résultat, que nous avons dit être sensible au bout de douze heures, sera bien plus accentué si l'on prolonge

l'expérience pendant vingt-quatre heures, et c'est ce que je conseille de faire, à moins qu'on ne soit forcé de déterminer rapidement l'énergie potentielle de la levûre que l'on doit employer.

Les jeunes cellules de torulacées, si elles se trouvent dans des conditions convenables d'alimentation et de température, grandissent et consomment de la nourriture qui est fortement organisée, car elle se compose de substances albuminoïdes et saccharines. Il y a quelques années, Pasteur découvrit que la cellule de la levûre ne pouvait se développer sans nourriture albuminoïde. Il brûla de la levûre, et plaçant la cendre dans une solution faite de sucre pur, il trouva que cette cendre ne parvenait pas à décomposer l'ammoniaque. D'où il suivait qu'on n'avait pas affaire, dans ce cas, avec un végétal, mais bien avec un corps organique qui, sous certains rapports, jouit des fonctions ordinaires d'un animal. Ces corpuscules ne se contentent pas de consommer la matière albumineuse pour édifier leur structure, ils absorbent aussi de la dextrine liquide avec laquelle ils forment de la cellulose. Pour cela ils puisent dans une grande quantité de liquide sucré, lui enlèvent la portion qui leur est nécessaire pour construire leur cellulose, et rejettent certaines excrétions telles que l'acide carbonique et l'alcool. On a pensé longtemps que ces deux produits étaient les seuls qui fussent excrétés par les organismes, mais Schmidt a d'abord découvert qu'il y avait encore production d'acide succinique, et Pasteur, peu d'années plus tard, démontra qu'il y avait aussi formation de la substance appelée glycérine, qui est une espèce d'alcool. En outre, il y a toujours production de chaleur. Sur 100 parties de sucre, on obtient environ 40 parties d'acide carbonique, 51 d'alcool et une petite proportion d'acide succinique et de glycérine. Toutefois, le sucre ne se décompose pas seulement de cette façon, et Berthelot a démontré depuis, qu'en mélangeant du sucre de canne avec de l'eau, de la chaux et un peu de fromage en décomposition, on pouvait former de l'acide butyrique; il a obtenu le même résultat avec de l'alcool et du sucre de raisin. Si l'on se sert d'amidon au lieu de glucose ou de sucre de canne, l'amidon produit aussi de l'alcool sans qu'il y ait préalablement aucune formation de sucre, ce dont on s'est assuré en faisant de temps en temps des essais pendant le cours de l'opération. Suivant Pasteur, ces décompositions sont toutes dues à l'action des ferments, c'est-à-dire à l'action des organismes. Conséquemment, il soutient aussi que l'acide acétique formé par l'oxydation de l'alcool résulte également de l'action des organismes. Cependant, M. Horace Brown s'est livré récemment à quelques recherches intéressantes pour constater l'influence de la pression sur la fermentation, et il a trouvé, qu'outre les produits que nous avons dits se former dans cette opération, il y avait toujours dégagement des gaz hydrogène et azote, et de plus production d'acide acétique. Ce résultat lui parut si étrange qu'il recommença l'expérience en prenant des précautions spéciales pour que le liquide fût complétement dépourvu d'oxygène, et qu'il lui fut impossible d'en recevoir. Il obtint encore les mêmes produits. En vérité, il se peut qu'une faible oxydation soit nécessaire pour provoquer la fermentation, mais celle-ci une fois commencée, les petits organismes se chargent seuls de la continuer sans autre secours. Ce phénomène particulier n'a pas besoin d'air pour se produire; et ces gaz hydrogène et azote indiquent que la décomposition n'est pas aussi simple qu'on l'avait d'abord supposé. M. Brown a effectué un grand nombre d'expériences et a poursuivi ses recherches avec un soin remarquable et avec profit pour la science; voici les conclusions qu'on peut en tirer. Premièrement, la fermentation produit non-seulement de l'alcool, de l'acide carbonique, de la glycérine, de l'acide succinique et de l'acide acétique, mais elle donne lieu aussi invariablement à un dégagement d'hydrogène et d'azote; secondement, si l'on vient à diminuer la pression, on diminue également la proportion d'azote et on augmente celle d'hydrogène. Or, cet azote est le produit de la décomposition des matières albuminoïdes, et, pendant que la quantité d'hydrogène décroît de cette manière, on remarque, — chose à laquelle on devait s'attendre naturellement, — qu'il y a augmentation d'aldehyde et d'acide acétique. Les formules de l'aldehyde et de l'alcool sont respectivement C^2H^4O et C^2H^6O; si l'on ajoute un atome d'oxygène à l'aldehyde ainsi formée, on obtient de l'acide acétique représenté par $C^2H^4O^2$. Troisièmement, l'eau est décomposée par ces organismes dans l'opération, et leur pouvoir de décomposition est d'autant plus grand que la pression est plus faible. Quatrièmement, si l'on continue la pression, une moindre

quantité de sucre est décomposée, mais celle qui l'est se convertit dans une plus forte proportion en aldehyde et en acide acétique. Il est probable que cet acide acétique n'est nullement le résultat d'une oxydation de l'aldehyde, mais que le phénomène consiste simplement en un déplacement analogue à celui de la molécule de la glucose. La glucose consiste en $C^6H^{12}O^6$; si l'on divise la formule par trois, on a $C^2H^4O^2$ qui est la composition de l'acide acétique; ce fait est de nature à nous faire comprendre facilement que le sucre peut se convertir en acide acétique, sous certaines conditions particulières, sans avoir besoin de recourir à l'élimination où à l'absorption d'aucun gaz.

Je vais examiner maintenant quelques-uns des moyens pratiques dont se servent les brasseurs pour opérer la fermentation. Avant tout, je crois que nous ne pouvons mieux faire que de jeter un coup d'œil sur la bière qui se fabrique suivant le mode dont nous venons de parler et qui consiste à employer du moût contenant en son sein les ferments déjà décrits. Ce procédé, à ma connaissance, est suivi dans le Dorsetshire, et j'espère pouvoir prochainement vous montrer un échantillon du ferment ainsi produit. Il est aussi pratiqué sur une grande échelle en Belgique pour la production de ce qu'on appelle *bière lambick* et *bière faro*, ou de cette sorte particulière de faro connue sous le nom de *bière de mars*. Les brasseurs de ce pays se servent de malt d'orge et le mêlent avec un poids égal de blé non malté, qualité de grain qui contient une grande proportion de gluten. Le brassage s'opère par le procédé bavarois modifié, c'est-à-dire qu'on fait un brassin modérément froid, qu'on part d'une température initiale basse et qu'on obtient finalement par des ébullitions répétées un moût qui contient, comme le moût bavarois, une grande quantité de dextrine. Ce moût est ensuite refroidi et versé, dès qu'il est arrivé à une température froide convenable, dans des barils dont on laisse les bondes ouvertes. Les barils une fois remplis, on abandonne le liquide pour le faire *mûrir*. Il arrive souvent qu'il se passe des semaines avant que la fermentation se signale; mais elle se met toujours en train tôt ou tard; quand elle se montre très-obstinée, on ajoute une petite quantité de moût non bouilli pour la stimuler, ou bien de l'orge malté, comme le font dans le même but les brasseurs anglais. La fermentation se développe lentement pendant des semaines et même des mois, et, comme dans le système allemand, elle est généralement basse, c'est-à-dire qu'elle s'opère dans la partie inférieure du liquide; pendant que la levûre tombe en masse au fond, une portion seulement en est portée à la surface. Après que la fermentation a pris tout son développement pendant ce long espace de temps, la bière ne tarde pas à devenir claire et bonne à consommer; c'est ainsi que se fabriquent le lambick et le faro. Pour cette dernière sorte de bière, ou faro, le moût doit être soumis à l'ébullition pendant six heures seulement, tandis que pour le lambick, ou *bière de mars*, il faut prolonger la décoction pendant douze ou quatorze heures. Je suis fâché de dire que le produit ainsi formé n'est pas un très-bon exemple pour démontrer le bénéfice d'une longue ébullition; car, à mon avis, cette bière constitue sans exception le breuvage le plus désagréable qu'on puisse absorber. Il est excessivement dur et contient une forte proportion d'acide lactique qui paraît n'avoir qu'un seul avantage, celui de prémunir la bière, une fois clarifiée, contre les attaques ultérieures des petits organismes. Ce produit, qui demande deux ans et même quelquefois quatre ans, d'après ce que j'ai entendu dire, avant que d'être potable, se conserve d'une manière remarquable et sans avoir à craindre en vieillissant aucune oxydation. Il est évident que la petite proportion de matière albuminoïde qui reste dans le liquide se trouve dans un certain état qui la rend impropre à la nourriture du ferment.

On connaît communément deux formes de fermentation, celle du procédé anglais qui s'effectue à la partie supérieure du moût et celle du procédé allemand dans lequel la levûre opère dans le fond du récipient. Pour le premier système, on fait refroidir le moût et on le verse ensuite dans des cuves de fermentation. Autrefois on se servait simplement de barriques, mais aujourd'hui on fait usage de récipients plus grands, ronds ou carrés, qui prennent différents noms suivant la forme qu'on leur a donnée. Les récipients ronds, quoique d'une construction peut-être plus difficile, présentent moins de parties anguleuses et sont sous ce rapport plus avantageux, parce qu'ils sont plus faciles à nettoyer. Les cuves remplies, on ajoute la levûre dans une proportion dépendant de plusieurs conditions que l'on pourrait appeler les *facteurs*. C'est d'abord l'âge de la levûre (plus elle est vieille et moins

elle est vigoureuse) et puis la quantité de houblon qui a été employée dans la décoction. La dose de la matière fermentescible doit être aussi subordonnée à la température à laquelle le malt a été chauffé dans le séchage à l'étuve; plus ce malt a été soumis à une forte chaleur et plus il faudra de levûre, tandis que s'il a été séché à une température basse ou simplement à l'air comme dans le procédé belge, la fermentation n'exigera qu'une minime quantité de ferment. Enfin on devra naturellement avoir égard à la température à laquelle la fermentation est mise en train ou *lancée* (*pitched*), suivant l'expression des brasseurs anglais. En conséquence, la proportion de levûre peut varier entre 1 livre $^1/_2$ à 3 livres par baril. Si l'on vient à en mettre plus qu'il n'est nécessaire, cet excès produit un effet défavorable sur la bière. D'un autre côté, si l'on n'en ajoute pas assez, ce qui peut arriver lors qu'on ne connaît pas la puissance du produit employé, on risque d'avoir une fermentation qui traîne et s'opère mollement. Dans le cas où l'action donne des signes d'hésitation, on est dans l'usage d'ajouter de la levûre ou même, certaines fois, du malt broyé, afin d'avoir de la matière albuminoïde qui fournisse un supplément de nourriture aux cellules faibles du ferment. La température à laquelle on met cette levûre varie beaucoup dans les différentes parties de l'Angleterre et même dans la seule ville de Londres; de sorte qu'il est impossible de fixer à cet égard une règle générale. Cependant on peut établir approximativement que la température à laquelle on ajoute la levûre, à Londres, a pour limites extrêmes 17°.77 C., 18°.88 C. et même 20 degrés. A Burton et à Édimbourg, les brasseurs *lancent* leurs fermentations entre 13°.88 C. et 14°.44 C. En Angleterre, cette opération est ordinairement pratiquée au-dessus du sol, c'est du moins ce que j'ai toujours vu, et je ne connais pas d'exemple qu'elle le soit autrement, c'est-à-dire sous le sol, comme c'est la coutume générale en Allemagne. Cette habitude d'établir les fermentations au-dessus du sol et même souvent assez près de la toiture, ainsi que je l'ai observé dans certains établissements, me paraît avoir des inconvénients que je dois signaler. En été, si la surface du toit a pris une teinte noire, elle absorbe rapidement les rayons du soleil, et il est alors très-difficile de maintenir une température égale; en hiver, au contraire, elle laisse échapper par rayonnement la chaleur intérieure, ce qui produit absolument le même inconvénient, quoique d'une manière inverse. Ce sujet mérite donc toute l'attention du brasseur, car il est impossible d'avoir une fermentation tranquille et se développant d'une manière sûre et normale, si l'on ne prend pas les moyens de maintenir une température régulière. Après la mise du ferment, il se produit au bout de quelques heures une certaine quantité d'écume qui devient de plus en plus abondante avec le temps; la fermentation suit son cours et la température du liquide s'élève, parce que la chaleur, ainsi que nous l'avons dit, est un des effets de la décomposition du sucre; le résultat final est la production d'une levûre énergique. Je n'entrerai pas dans de plus amples détails sur les diverses phases qui se déroulent dans les cuves à fermentation; ce serait sortir de mon sujet et entrer dans des explications pratiques qui ne sont ni de mon ressort ni de ma compétence.

Après un certain temps, la fermentation produit une abondante récolte de levûre, surtout lorsque l'action s'opère à la partie supérieure; laissée à elle-même, il arrive un moment où la levûre incohérente et légère se resserre, prend du corps et diminue graduellement de volume; si on ne l'enlevait pas alors, elle tomberait au fond du moût. Or il faut éviter cette précipitation, afin de prévenir l'action de l'alcool sur les matières albuminoïdes des cellules, parce que déjà la plupart de celles-ci sont mortes. Je dois vous dire que le résultat de cette décomposition du sucre en divers produits est accompagnée par le dépérissement du ferment et finalement par la mort des cellules; de sorte qu'on trouve dans un échantillon de levûre qui a fini son action, non-seulement des cellules vivantes, actives et pleines de vigueur, mais aussi celles qui, après avoir accompli leurs fonctions chimiques, ont cessé de vivre. Il est important de retirer ces corpuscules morts, et l'on y arrive par des moyens que j'indiquerai plus tard. A Londres, la température dans les fermentations peut s'élever de 11° C. et même plus. A Burton, on fait tous ses efforts pour n'avoir pas une température supérieure à 21° $^1/_2$ C., et l'on parvient à la ramener à ce degré dans les diverses parties de l'Angleterre, non-seulement en écumant le moût, mais aussi en employant des dispositions propres à modérer la chaleur. Avec une température plus élevée, on produira une bière limpide et goûtée par les consommateurs habitués à cette boisson; mais elle sera rarement de longue conserve et se

maintiendra difficilement à l'abri des altérations. Ce n'est pas à dire pour cela qu'il n'y ait pas des cas où la température peut aller jusqu'à 26°.66 C., 30 et même 45 degrés centigrades, surtout si vous commencez l'opération avec de la levûre pure, et qu'on n'obtienne pas ainsi un excellent produit; mais on ne peut pas compter en général sur une fermentation pratiquée dans ces conditions, et j'ajouterai que plus la température est élevée et plus est grande la proportion de ferment décomposant après que les cellules ont accompli leur œuvre. Or, ces organismes morts sont saisis par l'action de l'oxygène, et quand on vient à se servir plus tard de cette levûre pour une fabrication ultérieure, on s'aperçoit qu'au lieu d'avoir agi selon les recommandations de Pasteur, d'avoir conservé son produit pur et d'avoir une levûre ne contenant que des *torulacées* et non des *bacteriums*, on n'a fait qu'augmenter de plus en plus le nombre de ces derniers. On est obligé alors de changer sa levûre, et je sais que certains brasseurs sont assez souvent dans cette nécessité; alors on se plaint invariablement de la qualité de l'eau; mais la faute n'est imputable ni à l'eau, ni à l'*électricité*, mais bien à la nature de la fermentation. Vous changez de levûre, mais le plus souvent vous tombez de mal en pire, car celle du voisin chez qui vous la prenez l'a produite par un procédé aussi mauvais que le vôtre. Maintenant je dois dire, sans craindre d'être contredit, que les brasseurs de Burton et d'Édimbourg (dont tout le monde peut apprécier les excellents produits) réussissent parfaitement à produire d'excellente levûre et à la conserver pure.

J'ai reçu des échantillons nombreux de levûre qui proviennent de brasseries établies dans plusieurs parties de l'Angleterre et même de l'Allemagne. Quelques-uns sont mauvais; ils renferment un grand nombre de *bacteriums*, que l'on voit très-bien au microscope tournoyer ou fendre vivement le liquide. L'œuvre de ces organismes est de produire de l'acide lactique et non de l'alcool. Voici du lait aigri dans lequel on distingue avec l'instrument un certain nombre de ces petites cellules rondes, en forme de 8, qui sont toutes douées d'un mouvement giratoire ou oscillatoire. Le produit allemand, quoique déjà vieux, est excellent et contient fort peu de *bacteriums*. Enfin j'ai pris deux échantillons anglais de levûre, semée d'elle-même dans le moût, et j'ai fait quelques expériences dont je vais vous donner, en terminant, les résultats. Cet examen comparatif m'a fait voir au microscope qu'un des échantillons était moins énergique que l'autre, c'est-à-dire que le premier renfermait des cellules qui ne produisaient pas d'acide carbonique. J'ai reconnu par cette expérience de fermentation comparée que l'acide carbonique produit était dans le rapport de 3 à 5; en d'autres termes, que la levûre la plus pure donnait 5 volumes d'acide carbonique, tandis que le produit, rempli de *bacteriums*, n'en fournissait que 3. Cette question de la fermentation est donc, comme vous le voyez, d'une haute importance pour la fabrication de bons produits, et j'engage surtout les praticiens à cultiver avec soin leur levûre et à la conserver dans le meilleur état de pureté. (*La suite prochainement.*)

SUR QUELQUES PROPRIÉTÉS DES SOIES TEINTES EN NOIR CHARGÉ.

Par M. J. Persoz.

Sans entrer dans un historique qui serait ici déplacé, nous nous bornerons à rappeler que, dès la seconde moitié du siècle dernier, comme il ressort des ouvrages publiés par Macquer en 1873, et plus tard par Berthollet en 1791, on avait remarqué la propriété que possède la soie de gagner en poids par sa teinture en noir faite à l'aide de certains agents spéciaux, minéraux et organiques, et qu'on distinguait déjà à cette époque les soies teintes en *noir léger* et en *noir pesant*.

L'usage de charger les soies était dès lors introduit dans la pratique et s'est continué jusqu'à nos jours en prenant une importance toujours croissante. En effet, tandis que dans le principe on ne chargeait la soie que de 15 à 20 pour 100 de son poids, ou même seulement de façon à lui restituer ce qu'elle perd à la cuite (*noir poids pour poids*), on en est venu peu à peu, et surtout depuis une douzaine d'années, à lui faire acquérir une augmentation de poids de

100, 200, voire même 300 pour 100 et au delà dans ces derniers temps, de façon à pouvoir classer encore ces soies en *soies chargées* et *soies surchargées*.

Ce n'est d'ailleurs pas sans de longs essais, nous pourrions dire de longues études, qu'on a pu arriver à de tels résultats. Bien des difficultés s'offrent en effet à l'opérateur, d'abord pour réussir à charger beaucoup la soie, ensuite pour la charger dans une proportion déterminée à la demande du fabricant, ce que l'on sait faire aujourd'hui avec une précision remarquable; enfin pour conserver à la fibre, jusqu'à une certaine limite du moins, les qualités essentielles de brillant, de douceur, de ténacité et d'élasticité qui doivent la caractériser. Aussi est-ce armés du microscope que tels industriels ont cru devoir étudier les effets de la charge et les conditions nécesaires à sa réussite.

« Il a fallu pour obtenir des résultats pratiques, écrivait à ce sujet M. Gillet-Pierron (1), le « savant teinturier de Lyon, faire de nombreuses et incessantes expériences, car il s'agissait « avant tout de ménager la soie et de lui conserver autant que possible, malgré l'incorpora- « tion d'une quantité aussi considérable de substances étrangères, la force et l'élasticité exi- « gées pour le tissage, aussi bien que le lustre et l'aspect que l'on demande toujours dans « un tissu de soie. »

On peut donc dire que la charge des soies est devenue, sinon une science, du moins un art véritable, dont quelques maisons seules, principalement à Lyon, ont su obtenir le monopole. En présence de cette situation, on conçoit que bien des teinturiers n'osent pas se risquer à faire, pour le traitement d'un article spécial, des écoles qui peuvent être désastreuses, vu le prix élevé de la matière première mise en travail, et on s'explique comment des fabricants établis très-loin de Lyon, et notamment en Belgique, se voient contraints d'expédier dans cette ville des parties de soie à mettre en noir chargé, alors qu'ils trouveraient dans un rayon plus restreint des teinturiers très-habiles à tous autres égards.

Dans quel but charge-t-on la soie et comment la fibre peut-elle se prêter à cette pratique? C'est ce que nous allons tâcher d'exposer.

Ainsi qu'il a été dit plus haut, la charge des soies s'obtient par l'emploi exagéré de matières organiques et minérales pouvant servir en même temps à la formation du noir, à savoir des astringents (noix de galle, galle de Chine, cachou, henné, bois de châtaignier, dividivi, etc.), des sels de fer (sulfates, acétates, pyrolignite et surtout le fameux *bain de rouille*), du sel d'étain, des cyanures, etc. Ces diverses substances ont la propriété, lorsqu'on sait les employer à propos et dans des conditions de température et de concentration déterminées, de pénétrer la soie jusque dans ses parties les plus intimes.

Il résulte de là qu'au fur et à mesure que la soie se charge de nouveaux principes, elle se gonfle et se tuméfie de plus en plus; et comme *cette augmentation de volume est sensiblement proportionnelle à l'augmentation de poids*, le fabricant a la faculté de produire à peu de frais, avec une quantité de soie relativement restreinte, les mêmes effets au tissage qu'avec une partie de fibre beaucoup plus considérable, mais teinte sans charge.

Si l'on fait abstraction des schappes ou fantaisies destinées à la passementerie et qui n'appartiennent plus d'ailleurs à la catégorie des soies proprement dites, la charge s'applique moins aux soies *teintes en cuit* qu'à celles qui sont *teintes en souple*, c'est-à-dire auxquelles on a laissé la presque totalité de leur grès. Parmi ces dernières, les articles qu'on charge le plus sont les *trames souples* ou *gros noirs* pour satins de Chine, armures, etc., qui permettent de donner au tissu de l'épaisseur, *de la main*, selon l'expression consacrée.

Malheureusement cet accroissement anormal du volume des brins de soie a lieu en général au détriment des qualités de cette fibre, ainsi que nous le faisions remarquer dans notre rapport sur les industries de la teinture et de l'impression (2) :

« Il est facile de démontrer que les soies ainsi surchargées n'ont plus la solidité désirable; « de l'aveu même des teinturiers, elles donnent un produit terne, d'un toucher rude, d'une « qualité médiocre, qui se coupe et n'a point de durée. »

Nous aurions pu ajouter qu'approchées d'une flamme, elles brûlent comme de l'amadou.

---

(1) *Considérations sur la teinture en noir*, Lyon, 1867.

(2) *Rapports du Jury international de 1867*, t. VII, p. 332.

Aussi arrive-t-il journellement que des personnes peu expérimentées, s'en rapportant à ce seul caractère et trompées d'ailleurs par l'aspect de la fibre, ne savent conclure si elles ont affaire à de la soie ou à du coton dans la trame d'un tissu donné, ou le plus souvent prennent de la soie pour du coton. Un simple et rapide traitement de laboratoire permet de répondre à des questions de ce genre avec la plus parfaite certitude et, ce qui n'est pas moins agréable, de façon à rendre la vérité évidente pour les intéressés.

Des tissus fabriqués avec une semblable soie finissent nécessairement au bout d'un temps assez court, qui varie d'ailleurs avec le degré de la charge et les précautions prises par le teinturier, par se couper, se brûler, même lorsqu'ils se trouvent placés dans les conditions les plus favorables à leur conservation. Aussi l'usage des robes de soie noire, si répandu il y a un certain nombre d'années comme très-avantageux, s'est-il restreint d'une façon importante, à la suite des effets désastreux constatés par les consommateurs, et on ne saurait méconnaître qu'en entrant dans cette voie de charger les soies noires outre mesure, la fabrique ne se soit souvent discréditée d'une manière déplorable.

La destruction de la soie surchargée n'a rien d'ailleurs qui doive surprendre. Supposons en effet une soie chargée à 300 pour 100; elle occupera, d'après ce que nous avons vu, environ quatre fois le même volume qu'avant la teinture. Or, pour parler franchement, ce n'est plus dès lors à de la soie qu'on a affaire, mais bien à une agglomération de matières diverses, astringentes et ferrugineuses, incapables par elles-mêmes de cohésion, auxquelles une petite quantité de soie, qui n'en présente que le quart, sert uniquement de lien. Et tandis qu'on pourrait affirmer sans témérité que de la soie écrue placée dans des conditions ordinaires se conserverait indéfiniment sans altération, qu'y a-t-il de surprenant à ce que cette même soie, gonflée et tuméfiée par la teinture et dans un état d'équilibre tout à fait anormal, se détériore d'elle-même par suite d'un travail moléculaire interne et arrive spontanément à se désagréger?

Ne voit-on pas de même le caoutchouc, auquel on a incorporé une proportion exagérée de substances étrangères, devenir, au bout d'un certain temps, cassant et friable?

Pour être juste, nous devons ajouter que, dans ces dernières années, on a réussi à perfectionner les méthodes de surcharge, en ce sens qu'on ménage mieux la fibre que par le passé, et que telle soie, chargée aujourd'hui à 200 et 300 pour 100, est moins fatiguée par la teinture, se dévide mieux que telle autre, chargée seulement à 80 pour 100, par les méthodes d'il y a quelques années.

Ainsi une trame gros noir, c'est-à-dire teinte sans être décreusée, peut être chargée à 250 et 300 pour 100, et se conserver sans altération pendant six mois, un an, dix-huit mois, donnant au fabricant le même résultat qu'au premier jour.

Quoi qu'il en soit, et quelques avantages que l'on ait su en tirer, nous considérons la charge, et à plus forte raison la surcharge des soies, comme un usage très-fâcheux, qui a pour effet, non-seulement de rebuter le consommateur, mais aussi d'encourager la fraude et de provoquer des difficultés fréquentes dans les transactions commerciales.

Comment justifie-t-on la continuation de cette pratique? Par les motifs que nous énoncions encore dans notre rapport sur l'Exposition de 1867 :

« La faible production de la soie dans ces dernières années, et la concurrence menaçante « de l'Angleterre, de l'Allemagne et de la Suisse, expliquent comment, pour satisfaire aux « demandes des consommateurs peu aisés, la fabrication lyonnaise a été en quelque sorte « forcée de suivre ces pays dans une voie regrettable. Si l'on n'avait pas la ressource de « charger le noir, il faudrait, dit-on, faire entrer dans la composition des étoffes de soie une « telle quantité de marchandise que le prix en rendrait la vente impossible. »

Nous signalerons maintenant un phénomène remarquable que présentent les soies chargées et qui doit fixer tout particulièrement notre attention.

Tandis que la soie n'est point par elle-même une matière fermentescible, il est constant, comme tous les teinturiers le savent, qu'on la voit souvent, à l'état de soie noire chargée ou surchargée, s'échauffer d'une façon plus ou moins énergique, de manière à s'altérer profondément, à devenir cassante, indévidable, quelquefois même donner lieu à des phénomènes de combustion spontanée. A plusieurs reprises nous avons eu connaissance d'accidents de ce

genre survenus dans les ateliers des teinturiers eux-mêmes et occasionnant ainsi des pertes considérables. Doit-on ne voir en cela que la réalisation brusque et immédiate du phénomène de destruction lente signalé plus haut? Quoi qu'il en soit, et c'est là précisément l'un des inconvénients de la charge exagérée des soies, la fibre soyeuse n'entrant plus dans la composition du brin que pour une proportion minime, disparaît en quelque sorte avec ses propriétés et qualités essentielles, pour n'obéir plus qu'aux allures de l'agglomération des matières étrangères qui l'ont pénétrée.

Dans quelles circonstances et à quelles conditions cet échauffement se produit-il?

Quand la soie chargée n'a pas été convenablement séchée après teinture, ou encore quand, durant son traitement, elle n'a pas été suffisamment exposée à l'action de l'air pour favoriser l'oxydation des sels de protoxyde de fer employés. Mais dans l'un et l'autre cas, l'échauffement ne se produit que si la soie se trouve entassée en masse un peu considérable.

L'expérience a montré aussi qu'une soie chargée est plus susceptible de s'échauffer peu après la teinture qu'ultérieurement, comme si l'état et en quelque sorte l'équilibre définitif des matières composant la charge n'était pas encore atteint. D'un autre côté, l'huile qui est employée dans le bain d'adoucissage, pour terminer les opérations de teinture, ne peut qu'augmenter encore les chances d'échauffement.

Il n'est pas inutile de remarquer que parmi les soies capables de s'échauffer, l'article *trame souple* dit *gros noir* est, avec les fantaisies pour franges, celui qui s'altère le plus facilement.

C'est un article spécial très-chargé qui ne représente d'ailleurs qu'un dixième à peine de la trame employée et ne sert qu'à la fabrication de tissus bon marché. On voit de semblable soie s'enflammer en trois ou quatre jours en été. Il ressort de là que si l'on ne prend pas certaines précautions, non-seulement cette soie est sujette à se détruire spontanément, mais encore qu'elle peut devenir une cause sérieuse de danger, en mettant le feu aux objets qu'elle avoisine et par exemple au wagon qui la transporte.

A ce propos nous ne trouvons pas juste qu'une Compagnie de chemin de fer soit dans le cas de transporter, sans en être prévenue, une matière qui offre de tels risques.

Quant aux précautions à prendre pour éviter tout danger durant le trajet, elles découlent naturellement de l'explication que nous avons donnée sur les circonstances dans lesquelles la soie s'échauffe.

Il faut d'abord s'assurer, autant que possible, que la fibre est bien sèche, que l'oxydation des matières étrangères a été complétée en temps voulu; mais surtout, précaution capitale et qui jusqu'à un certain point tiendrait lieu des deux premières, il faut éviter de laisser la soie entassée en grosses masses et, puisque l'aérage la préserve de tout échauffement, la fractionner en petits paquets enveloppés séparément dans du papier, enfin isoler ces paquets dans un emballage qui permette à l'air de circuler librement autour d'eux. Des caisses à jour, de dimensions restreintes, avec cloisons intérieures isolant les paquets, peuvent remplir parfaitement le but proposé.

A ces précautions quelques teinturiers en ajoutent d'autres encore, celle de n'expédier la marchandise que par petits colis de 40 à 50 kilogrammes, enfin celle d'assurer auprès des Compagnies d'assurance chaque colis contre tous les risques d'altération, d'échauffement, ou même de combustion spontanée qui pourraient se produire. Nous avons vu ces conditions nettement spécifiées sur des polices d'assurance.

C'est en s'entourant de toutes ces garanties, que des maisons ne craignent pas d'envoyer cette même marchandise à des distances très-considérables et jusque dans des pays d'outre-mer.

En terminant nous pensons utile de dire quelques mots des propriétés d'une soie noire, chargée à 260 pour 100 environ, spontanément altérée par échauffement durant son trajet en chemin de fer et que nous avons eu à examiner comme expert.

Après nous être assuré par une série d'épreuves, faites au dynamomètre, que l'élasticité et la tenacité de la soie étaient considérablement amoindries et avoir reconnu que le dévidage de la fibre donnait lieu à beaucoup de déchet, nous avons expérimenté celle-ci au point de vue de la teinture, et constaté les caractères suivants.

Une échevette de la soie incriminée, étant plongée dans l'eau distillée tiède, prenait un

aspect gras et, au lieu de s'épanouir dans le liquide, s'agglomérait en une sorte de boyau compacte. La fibre ne déchargeait sensiblement que dans l'eau distillée bouillante, en communiquant à celle-ci une réaction franchement acide et en dégageant l'odeur de l'acide pyroligneux.

Manœuvrée dans plusieurs bains successifs acides ou alcalins bouillants, elle abandonnait ses principes tinctoriaux en quantité considérable, tout en diminuant beaucoup de volume, et conservait en définitive une nuance brunâtre. La teinture nous parut avoir été faite exclusivement avec des astringents et des sels de fer.

L'examen de la décoction dans l'eau distillée, aussi bien que dans une solution de carbonate de soude pur, n'avait décelé la présence de substances d'aucun genre capables d'exercer par elles-mêmes sur la fibre une action destructive, telles que acides sulfurique, nitrique, etc. Ces observations se sont trouvées conformes à la déclaration du teinturier, qui affirma n'avoir employé dans ses opérations que des astringents et de l'acétate de fer. La présence seule d'une petite quantité d'acide acétique libre devait être attribuée, tant à l'emploi de cet acétate, qu'à celui d'un bain huileux donné à la fin du traitement et qui se prépare en émulsionnant avec de la soude une certaine quantité d'huile d'olives, puis y ajoutant de l'acide acétique.

En déteignant aussi bien que possible une échevette de cette soie noire, nous avons reconnu que la charge était d'environ 250 pour 100, proportion déjà considérable, bien qu'elle soit éloignée encore, comme on l'a vu plus haut, des limites aujourd'hui atteintes par les teinturiers.

L'observation au microscope nous a prouvé que la soie avait conservé presque entièrement son grès, lequel était gonflé de matières astringentes et ferrugineuses et se présentait avec une couleur noire d'une opacité absolue. On remarquait sur la plupart des filaments des gouttelettes d'huile provenant du bain d'adoucissage. La fibre ne paraissait nullement maltraitée par la teinture et offrait un aspect très-satisfaisant.

Exposée à une flamme, la soie brûlait d'une manière continue, en répandant à peine l'odeur d'une matière animale en combustion.

Elle laissait par l'incinération un résidu abondant, mais ténu et léger, d'oxyde de fer, s'élevant à plus de 8 pour 100. Sous le champ du microscope, on voyait que cet oxyde avait conservé parfaitement les formes de la fibre.

De l'ensemble de ces observations, nous avons été autorisé à conclure que la teinture de ladite soie en noir chargé avait été faite d'une manière régulière et de façon à donner un produit satisfaisant. Nous avons la conviction que si la marchandise avait été utilisée sur la place même où on l'a teinte, ou si elle avait pu être livrée rapidement, elle ne se serait pas échauffée et eût fort bien rempli le but proposé.

Malheureusement les conditions fâcheuses dans lesquelles s'était effectué le transport, des retards, des vices d'emballage, etc., avaient provoqué l'échauffement d'une matière si prédisposée à l'altération par suite de la charge qu'elle contenait.

SUR LA PRÉPARATION INDUSTRIELLE DU SULFOCARBONATE DE POTASSE.

Par M. A. Gélis,
Fabricant de produits chimiques.

Le sulfocarbonate de potasse a été découvert en 1826 par Berzélius et le mémoire qui contient cette découverte est imprimé dans les *Annales de chimie et de physique*, t. XXXII, p. 60. Dans ce travail, Berzélius s'occupe non-seulement du sulfocarbonate de potasse, mais aussi de tous les sulfocarbonates alcalins, terreux et métalliques. Il en décrit les propriétés, il en donne la préparation, et, bien que rapides, ses descriptions sont suffisantes, car toutes les personnes qui ont parlé dans ces derniers temps de la préparation du sulfocarbonate de potasse n'ont fait que les reproduire exactement.

Berzélius indique trois procédés pour préparer les sulfocarbonates et notamment le sulfocarbonate de potasse.

1° Par l'action du sulfide carbonique (1) (sulfure de carbone) *en excès* sur l'hépar ou foie de soufre potassique, ou sur le monosulfure de potassium, *en présence de l'alcool.*

2° Par l'action directe du sulfide carbonique sur le monosulfure alcalin, *en présence de l'eau.*

3° Par double décomposition, en partant des sulfocarbonates de baryte et de chaux.

Je vais examiner successivement chacun de ces procédés.

PREMIER PROCÉDÉ.

Dans sa publication de 1826, Berzélius avait donné la préférence à ce procédé pour la préparation du sulfocarbonate de potasse, mais il l'abandonna plus tard.

Voici dans quels termes il le décrivait en 1826 :

« La meilleure manière d'obtenir le sulfocarbonate de potasse consiste à saturer une « solution d'hépar dans l'alcool par le sulfide carbonique employé en excès.....

« J'ai essayé de traiter par le carbure de soufre des dissolutions de sur-sulfures de métaux « alcalins et terreux dans l'alcool. Les sur-sulfures des métaux terreux donnent simple- « ment des dissolutions de l'une et de l'autre substance. L'eau sépare le sulfide carbonique « ou bien on le volatilise dans l'évaporation et ce qui reste est le sur-sulfure. Mais lorsque « les sur-sulfures alcalins sont saturés jusqu'à certain point de sulfide carbonique, il arrive « que la masse se trouble en un instant dans toute son étendue, et dépose du soufre, quoique « en quantité beaucoup moindre que le métal alcalin n'en devrait abandonner. Dans cette « opération la dissolution de potassium se divise en trois lits: le lit inférieur est une dissolu- « tion très-concentrée de sulfocarbonate potassique dans l'eau, le lit intermédiaire est formé « d'un excès de sulfide carbonique et par-dessus est une dissolution alcoolique saturée de « sur-sulfure, de sulfocarbonate et de sulfide carbonique, ce dernier peut être précipité par « l'eau.....

« La solution d'un rouge foncé qui se rassemble au fond étant évaporée par 30 degrés de « chaleur, jusqu'à consistance sirupeuse, donne un sel jaune, cristallin qui s'humecte « promptement à l'air et devient liquide..... »

Ce sel est le sulfocarbonate de potasse.

Voici, d'après Berzélius, ses principales propriétés.

Desséché à 60 ou 80 degrés, il perd sa texture cristalline avec son eau de cristallisation et prend une couleur plus foncée tirant sur le rouge. Chauffé dans un appareil distillatoire, il ne donne aucun produit volatil et se transforme en une masse noire à l'état liquide, qui est un mélange de charbon et de trisulfure de potassium. Le sulfocarbonate de potasse est peu soluble dans l'alcool, sa couleur est rouge, sa saveur est hépatique, mais en même temps un peu caustique, analogue à celle du poivre, et rappelle la saveur du sulfide carbonique. Exposées à l'action de l'air, les dissolutions aqueuses de sulfocarbonate de potasse se décomposent rapidement lorsqu'elles sont étendues, il se forme un oxicarbonate et une faible proportion de soufre. Les dissolutions concentrées peuvent être évaporées à une chaleur douce sans se décomposer d'une manière sensible.

Le procédé de préparation du sulfocarbonate de potasse indiqué plus haut est, comme je l'ai déjà dit, le premier qui ait été conseillé par Berzélius, mais il y renonça bientôt, car dans son *Traité de chimie* qui parut quelques années plus tard, il rejeta l'emploi des polysulfures et les remplaça par le monosulfure de potassium, obtenu en réduisant le sulfate de potasse au moyen du charbon (voir édition belge, t. II, p. 547), et je lis, à la page 580, la phrase suivante, qui donne les motifs de ce changement.

« Les dissolutions de foie de soufre dans l'alcool auxquelles on ajoute du sulfide carbo- « nique donnent bien naissance à un sulfocarbonate, mais elles précipitent très-imparfaite- « ment leur soufre..... »

---

(1) Le rôle acide ou électro négatif du sulfure de carbone a été découvert, en 1814, par MM. Berzélius et Marcet. On appelait primitivement le sulfure de carbone alcool de soufre ; on le désigne également sous les noms de carbure de soufre et de sulfide carbonique.

Ce ne fut pas la seule modification qu'il fit subir au procédé, il abandonna aussi l'usage de l'alcool. En effet, l'emploi de cette substance avait plus d'un inconvénient; son prix élevé d'abord, qui doit la faire exclure, toutes les fois qu'on le peut, des opérations de fabrique. En outre l'alcool forme avec les composés sulfurés des combinaisons éthyliques qui lui communiquent une odeur infecte, difficile à enlever; cette odeur est due en grande partie à la production de quantités notables de bisulfure d'éthyle.

Par l'abandon de l'alcool et des polysulfures, Berzélius rentra dans le second procédé, que je vais décrire, et qui est depuis longtemps publié dans divers Traités de chimie, notamment dans celui de Berzélius et dans celui de MM. Pelouze et Fremy (t. II, p. 188).

DEUXIÈME PROCÉDÉ.

Ce procédé consiste à préparer le sulfocarbonate de potasse par l'action directe du sulfide carbonique sur le monosulfure de potassium en présence de l'eau. Ce procédé est le plus simple et mérite toute l'attention des fabricants. La manipulation en est facile; il suffit de placer dans des flacons des équivalents égaux de sulfure de carbone et de monosulfure de potassium en dissolution dans l'eau et de les laisser bien bouchés exposés à une température de + 30 degrés. Alors le sulfide carbonique se combine peu à peu avec la base. Il faut ordinairement plusieurs jours pour que cette combinaison soit complète. La lenteur de la réaction provient en grande partie du défaut de contact des matières réagissantes; mais dans une opération en grand et en se servant de mélangeurs bien disposés, il sera facile de l'accélérer beaucoup.

Je ferai remarquer que cette préparation est en tout semblable à celle du sulfocarbonate d'ammoniaque, préparation dont j'ai fait connaître depuis longtemps tous les détails (*Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXXIX, p. 95. — Voir aussi mes brevets) à l'époque où je m'occupais de la fabrication en grand de ce sel en vue de la production des sulfocyanures et du prussiate de potasse. C'est à ce procédé que les fabricants devront, suivant moi, s'arrêter pour produire économiquement le sulfocarbonate de potasse en substituant le sulfure de potassium au sulfure d'ammonium.

On a dit et on a répété de divers côtés que la préparation du monosulfure de potassium présentait de graves difficultés. Je ne sais ce qui a pu donner naissance à cette assertion. Elle est peut-être vrai pour l'opération en petit, telle qu'elle se pratique dans les laboratoires, mais elle est certainement erronée lorsqu'il s'agit de la production en grand du monosulfure de potassium. J'ai préparé ce produit par milliers de kilogrammes et je puis affirmer que sa fabrication est une des opérations les plus simples de l'industrie des produits chimiques.

Berzélius a fait remarquer, avec justes raisons, que tous les procédé employés donnent difficilement des sulfocarbonates absolument purs. En effet, si l'on se sert de monosulfure de potassium obtenu par le charbon, le produit est toujours coloré en jaune par un peu de bisulfure. Si, au contraire, le monosulfure de potassium a été préparé par l'action de l'hydrogène sulfuré sur la potasse caustique, la dissolution, bien qu'incolore, peut contenir du sulfhydrate de sulfure; or, l'affinité du sulfure de carbone pour ces corps est si faible qu'il ne peut les décomposer. Il ne faut pas oublier non plus que les sulfures sulfurés et les hyposulfites peuvent prendre naissance par l'action de l'air sur les sulfures et les sulfocarbonates; il en résulte que tous ces corps resteront en dissolution et altéreront le produit. Mais, hâtons-nous de le dire, ces causes d'impureté, qui ont leur importance lorsqu'il s'agit d'un réactif de laboratoire, sont tout à fait insignifiantes dans le cas actuel, puisqu'ici les corps étrangers, d'ailleurs en fort petite quantité relativement à la masse totale, sont des produits sulfurés qui peuvent concourir au résultat définitif, la destruction du Phylloxera, comme le produit principal.

TROISIÈME PROCÉDÉ.

Ce troisième procédé, que Berzélius recommande surtout pour la préparation du sulfocarbonate de magnésie et des sulfocarbonates métalliques, appliqué à la fabrication du sulfocarbonate de potasse, pourrait donner de bons produits.

Il consiste, comme nous l'avons dit, à opérer par double décomposition, en partant des sulfocarbonates de baryte et de chaux.

Ces deux sulfocarbonates se préparent avec la plus grande facilité par les procédés indiqués par Berzélius.

Je cite textuellement :

Sulfocarbonate de baryte. — « Le sulfocarbonate de baryte se dissout difficilement dans « l'eau. Le sulfure de baryum cristallisé se combine très-promptement avec le sulfide carbo- « nique et donne lieu à un sel jaune citron, non cristallisé, qui tapisse la paroi intérieure du « verre et s'en détache aisément. La dissolution superstagnante est orangée. Le sel jaune se « dissout aussi dans l'eau avec une couleur orangée..... Évaporée dans le vide, elle laisse de « petits cristaux translucides d'un jaune pâle..... » (*Annales de chimie et de physique*, t. XXXII, p. 84).

Récemment M. P. Thenard a confirmé tous les faits qui précèdent dans une note insérée dans les *Comptes-rendus* de l'Académie des sciences, et les a complétés par quelques détails nouveaux sur la préparation en grand du sulfocarbonate de baryte, qui seront certainement utilisés par les industriels, si les circonstances l'exigent.

Sulfocarbonate calcique. — « Le sulfocarbonate calcique donne une dissolution d'un rouge « très-foncé, qui se rembrunit lorsqu'il est gardé dans un vase bouché..... »

On le prépare de la manière suivante : « On décompose le gypse pur, au moyen de la « poussière de charbon, dans une cornue de porcelaine, et l'on mêle dans un flacon le sul- « fure de calcium qui en résulte avec de l'eau distillée et du sulfide carbonique; le flacon « étant plein, on fait digérer le mélange jusqu'à ce que la totalité du sulfure de calcium soit « dissoute et qu'il ne reste que du sulfide carbonique mélangé avec le charbon qui se trouve « en excès après la réduction du gypse. » (Berzélius.)

Il est clair qu'au lieu d'opérer dans une cornue on pourra réduire le plâtre dans des fours ou dans des cornues à gaz, en suivant les indications de Pelouze.

Lorsque les sulfocarbonates de baryte ou de chaux sont préparés, rien n'est plus facile que de les transformer en sulfocarbonate de potasse; il suffit pour cela de les traiter par le sulfate ou le carbonate de potasse.

A première vue, ces procédés sont donc fort simples. Ils ont l'avantage de n'exiger que l'emploi de substances à bas prix, le sulfure de calcium et le sulfure de baryum, et l'on sait que dans le Nord la préparation de ce dernier corps est devenue une fabrication tout à fait industrielle depuis l'application qui a été faite de ce produit à l'extraction du sucre cristallisable des mélasses par MM. Dubrunfault et Leplay; mais ces procédés, par double décomposition, exigent des lavages et des manipulations coûteuses qui les feront toujours rejeter lorsqu'ils se trouveront en concurrence avec des procédés directs. Ajoutons que dans tous les procédés décrits il faut d'abord préparer un sulfure que l'on soumet ensuite à l'action du sulfide carbonique; or, le sulfure de potassium est plus facile à fabriquer que les sulfures de baryum et de calcium, malgré les perfectionnements apportés à ces deux fabrications. Je crois donc être dans le vrai en disant que le second procédé de préparation du sulfocarbonate de potasse que nous avons examiné dans cette note est de beaucoup préférable aux deux autres.

Quoi qu'il en soit, les viticulteurs peuvent continuer leurs essais avec tranquillité. Si le succès des expériences faites pour la destruction du Phylloxera se confirme, ce n'est pas le produit à bon marché qui leur manquera. M. Dumas a donc eu raison de compter sur les chimistes industriels et de ne pas désespérer de leurs efforts; mais il a, suivant moi, beaucoup exagéré les difficultés de leur tâche, car les faits connus et publiés depuis longtemps par Berzélius l'avaient singulièrement simplifiée; aussi n'ai-je parlé, ou à peu près, que des travaux de ce chimiste. Les fabricants qui se sont occupés de cette question dans ces derniers temps n'y ont ajouté aucun fait nouveau. Après avoir successivement essayé les deux premiers procédés de Berzélius, ils paraissent être occupés en ce moment à découvrir le troisième.

COMPTES-RENDUS

DES

MÉMOIRES PUBLIÉS DANS LE BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE BERLIN

Par Frédéric Reverdin.

Préparation de la résorcine au moyen de la binitrobenzine.

Par MM. C. Wurster et E. Nœlting.

MM. Wurster et Grubenmann ont dernièrement réussi à transformer le dinitrobenzol en métadibrombenzol, lequel a été reconnu appartenir à la série de l'acide isophtalique. Il a paru intéressant aux auteurs de ce Mémoire de chercher à transformer le dinitrobenzol en phénol correspondant.

M. Kœrner a déjà préparé la résorcine au moyen du phénol iodé provenant du dinitrobenzol. Les auteurs ont opéré de la même manière, en prenant comme point de départ le bromnitrobenzol fondant à 56 degrés. Ce composé a été transformé en bromaniline fondant à 16 degrés, puis en combinaison diazo, et enfin en phénol bromé qui, fondu avec de la potasse caustique, donne de la résorcine complétement pure.

Voici comment on a opéré.

Le bromnitrobenzol fondant à 56 degrés, et provenant du bromnitroamidobenzol, fut réduit au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi une huile qui bout à 241°.5 et cristallise dans un mélange réfrigérant. Cette huile, qui n'est autre que la bromaniline, fut placée dans une petite quantité d'acide nitrique concentré et traitée par un courant d'acide nitreux anhydre jusqu'à solution complète du précipité. La solution, colorée en vert, fut décomposée avec de l'alcool absolu ; lorsqu'on ajoute une assez grande quantité d'éther, le composé diazo se sépare à l'état cristallisé. Le nitrate de bromdiazobenzol, dissous dans l'eau et chauffé quelque temps au bain-marie, abandonne une résine qu'on sépare en agitant la solution avec de l'éther. L'éther laisse, par évaporation, le bromphénol formé sous forme d'une huile jaunâtre. Le métabromphénol ainsi obtenu bout à 227-229 degrés sans se décomposer.

Lorsqu'on traite le métabromphénol avec de la potasse caustique, on obtient une masse foncée et sirupeuse qui, à la distillation, se prend en cristaux. Ce composé bout à 265-270 degrés, fond à 102 degrés et possède tous les caractères de la résorcine.

Les auteurs n'ont trouvé, dans le produit de la réaction, ni pyrocatéchine, ni hydroquinone; la réaction est, par conséquent, des plus nettes.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 904 et suiv.)

Sur les matières colorantes prenant naissance par l'action de l'acide nitreux sur les phénols.

Par M. C. Liebermann.

(Voir *Moniteur scientifique*, livr. 391, juillet, p. 635.)

MM. Bæyer et Caro ont trouvé dernièrement que la matière colorante obtenue par l'auteur, en traitant l'acide phénique avec de l'acide sulfurique nitreux, se forme également par l'action du phénol et de l'acide sulfurique sur le nitrosophénol. Ils en conclurent que la matière colorante en question devait posséder la formule de constitution :

$$N\begin{cases} - C^6H^4.OH \\ - C^6H^4.OH \\ - OH \end{cases}$$

L'auteur, qui a cherché à déterminer analytiquement les formules de ces diverses matières colorantes, n'est pas arrivé au même résultat, pour la matiere colorante du phénol, que

MM. Bæyer et Caro. Son étude a porté principalement sur les dérivés de l'acide phénique, du thymol et de l'orcine. Il a employé, comme réactif, de l'acide sulfurique pur contenant 5 pour 100 de nitrite de potasse.

Matière colorante de l'acide phénique. — On dissout 5 grammes d'acide phénique dans un volume égal d'acide sulfurique concentré, en ayant soin de bien refroidir pour éviter la formation de l'acide parasulfophénique. On ajoute ensuite, peu à peu, 20 grammes du réactif sulfonitreux, de manière à ce que la température se maintienne à 40-50 degrés. La solution devient brune, puis bleue et l'opération dure environ un quart d'heure.

Après le refroidissement, on coule la masse dans une grande quantité d'eau froide, en agitant, on filtre, on recueille la matière colorante précipitée et on la sèche dans un exsiccateur. Cette substance se présente sous la forme d'une poudre brune, facilement soluble dans l'alcool et dans les alcalis avec une magnifique couleur bleue.

Sa composition correspond à la formule :

$$C^{18}H^{15}NO^5;$$

ce composé a dû prendre naissance d'après l'équation suivante :

$$3C^6H^6O + NO^2H = C^{18}H^{15}NO^5 + 2H^2O$$

tandis que MM. Bæyer et Caro attribuent à cette matière colorante la formule :

$$C^{12}H^{11}NO^2.$$

Matière colorante de l'orcine. — On traite 10 grammes d'orcine avec 10 grammes d'acide sulfurique et 40 grammes du réactif décrit plus haut. La dissolution prend une couleur rouge et donne, par addition d'une grande quantité d'eau, un précipité orange, qui se dissout dans les alcalis avec une fluorescence très-remarquable ; le précipité repris par l'alcool se dépose, par l'évaporation, sous forme d'une masse brillante possédant la couleur des cantharides.

Cette matière colorante, séchée à 100 degrés, correspond à la formule :

$$C^{24}H^{18}N^2O^6$$

et prend naissance d'après l'équation suivante :

$$3C^7H^8O^2 + 2NO^2H = C^{24}H^{18}N^2O^6 + 4H^2O$$

La substance ainsi obtenue est, par conséquent, un homologue de la diazorésorcine de M. Weselsky, laquelle se forme d'après l'équation suivante :

$$3C^5H^6O^2 + 2NO^2H = C^{18}H^{12}N^2O^6 + 4H^2O$$

La réaction ci-dessus décrite donne lieu à la formation d'autres matières colorantes que l'auteur étudie.

Matière colorante du thymol. — On emploie les mêmes quantités de réactifs que pour la préparation de la matière colorante de l'orcine.

Le réactif sulfonitreux doit être ajouté immédiatement après l'acide sulfurique, si l'on veut éviter que la réaction se passe autrement.

La solution devient verte, puis bleue. On y ajoute son double volume d'acide sulfurique concentré de manière à transformer ce qui pourrait rester de thymol non attaqué en acide sulfoconjugué. La solution, étant versée dans une grande quantité d'eau, se précipite, sous forme d'une masse résineuse soluble, dans l'alcool avec une couleur violet-rouge.

La matière colorante, reprise par l'alcool et déposée par évaporation, possède la formule :

$$C^{50}H^{36}N^2O^4$$

et se forme d'après l'équation suivante :

$$3C^{10}H^{14}O + 2NO^2H = C^{50}H^{36}N^2O^4 + 3H^2O$$

Il résulte de cette étude que les matières colorantes en question se forment par l'union de 3 molécules de phénols aromatiques avec 1 ou 2 molécules d'acide nitreux et élimination d'eau.

L'auteur a pu s'assurer que la matière colorante du phénol obtenue par MM. Bæyer et Caro était identique avec celle qu'il a décrite plus haut. Il a également remarqué que le nitrosophénol, traité avec l'orcine ou la résorcine par l'acide sulfurique, donne des matières colorantes très-semblables à celles qu'on obtient en traitant un mélange d'orcine et de phénol par le réactif sulfonitreux.

Quant à la constitution des matières colorantes dérivées des phénols, il se présente deux hypothèses.

Elles peuvent se former à la manière de la phtaléine, c'est-à-dire que 1 molécule du phénol nitré jouerait le rôle d'acide et se combinerait à 2 molécules intactes pour former la matière colorante.

Exemple :

$$\underbrace{C^6H(NO)_2\left\{\begin{matrix}CH^3\\OH\\OH\end{matrix}\right\}}_{\text{Binitroso-orcine.}} + 2\left(C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\OH\\OH\end{matrix}\right\}\right) = \underbrace{C^6H(NO)_2\left\{\begin{matrix}CH^3\\O-C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\OH\end{matrix}\right\}\\O-C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\OH\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right.}_{\text{Matière colorante de l'orcine.}} + 2H^2O$$

La seconde hypothèse est la suivante :

Dans la transformation de 2 molécules de phénol et de 1 molécule de nitrosophénol, l'oxygène du groupe nitroso serait éliminé pour former de l'eau et les matières colorantes étudiées prendraient naissance conformément aux équations suivantes :

I. $$C^6H^4\left\{\begin{matrix}-OH\\-NO\end{matrix}\right\} + C^6H^5(OH) + H^2O + \underbrace{C^6H^4\left\{\begin{matrix}-OH\\-N\left\{\begin{matrix}-O-C^6H^5\\-O-C^6H^5\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.}_{\text{Matière colorante du phénol.}}$$

II. $$C^6H\left\{\begin{matrix}(OH)_2\\CH^3\\(NO^2)_2\end{matrix}\right\} + 2.C^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\(OH)_2\end{matrix}\right\} = 2H^2O + \underbrace{C^6H\left\{\begin{matrix}(OH)_2\\CH^3\\N\left\{\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}\right\}=C^6H^3-CH^3\\N\left\{\begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}\right\}=C^6H^3-CH^3\end{matrix}\right.}_{\text{Matière colorante de l'orcine.}}$$

III. $$C^6H\left\{\begin{matrix}OH\\CH^3\\C^3H^7\\(NO)_2\end{matrix}\right\} + 2C^6H^3\left\{\begin{matrix}OH\\CH^3\\C^3H^7\end{matrix}\right\} = H^2O + C^6H\left\{\begin{matrix}OH\\CH^3\\C^3H^7\\N\left\{\begin{matrix}-OC^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\C^3H^7\end{matrix}\right.\\O\end{matrix}\right.\\N\left\{\begin{matrix}-OC^6H^3\left\{\begin{matrix}CH^3\\C^3H^7\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1098 et suiv.)

Action de l'acide sulfurique sur les anilines substituées.

Par M. George-A. Smyth.

Acide monosulfurique de diméthylaniline. — Cet acide se prépare en chauffant environ 30 grammes de diméthylaniline au bain d'huile et à 180-190 degrés avec un peu plus de la quantité équivalente d'acide sulfurique, jusqu'à ce que la diméthylaniline ait disparu.

Le produit de la réaction, qui se présente sous la forme d'un sirop fixé, est versé dans de l'eau froide et l'excès d'acide saturé avec du carbonate de baryte. Le sel de baryte cristallise en lamelles brillantes et transparentes, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et l'éther.

Ce sel contient 3 molécules d'eau, qu'il abandonne à 110 degrés, et possède la formule :

$$(C^6H^4N.(CH^3)_2SO^3)_2Ba$$

L'acide monosulfurique s'obtient en traitant le sel de baryte avec la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour précipiter la baryte; la solution filtrée, additionnée d'alcool, laisse précipiter l'acide monosulfurique qui cristallise dans l'eau en feuilles et qui correspond à la formule :

$$C^6H^4\begin{cases} - N(CH^3)_2 \\ - SO^3H \end{cases}$$

L'acide monosulfurique de diméthylaniline fond à 149 - 150 degrés en se décomposant. Il forme avec les alcalis et les terres alcalines, ainsi que quelques métaux lourds, des combinaisons remarquables par la facilité avec laquelle elles cristallisent et par leur solubilité dans l'eau.

Acide diméthyldisulfanilique. — L'auteur n'a pas réussi à préparer cet acide qu'il espérait obtenir en traitant l'acide précédemment décrit par l'acide sulfuriqne fumant. Cette opération nécessite probablement l'emploi de l'acide sulfurique anhydre.

Acide monosulfurique de la monométhylaniline. — M. Armstrong a annoncé autrefois que l'action de l'acide sulfurique sur l'éthylaniline donnait lieu à la formation d'acide sulfanilique.

$$N\begin{cases} C^6H^5 \\ C^2H^5 \\ H \end{cases} + 2H^2SO^4 = N\begin{cases} C^6H^4.HSO^3 \\ H \\ H \end{cases} + C^2H^5HSO^4 + H^2O$$

L'auteur a obtenu le même résultat en opérant avec la méthylaniline; mais, en approfondissant la question, il a pu s'assurer que la formation de l'acide sulfanilique n'était due qu'à la présence d'une petite quantité d'aniline contenue dans la méthylaniline, quoique cette dernière eût été soumise à un certain nombre de rectifications.

La monométhylaniline, purifiée d'après la méthode de M. Hofmann (transformation en méthylacétaniline) et traitée par l'acide sulfurique, donne un acide monosulfurique possédant la formule :

$$C^6H^4\begin{cases} - NHCH^3 \\ - SO^3H \end{cases}$$

et présentant les mêmes caractères que l'acide monosulfurique de diméthylaniline.

L'auteur a répété cette étude sur la monoéthylaniline et sur la diéthylaniline, et a obtenu des résultats analogues à ceux qui viennent d'être rapportés.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1237 et suiv.)

Oxydation de l'acide orthotoluylique en acide phtalique.

Par M. W. Weith.

Jusqu'à présent, on n'avait pas d'exemple de la transformation d'un composé appartenant à la série de l'acide salycilique en acide phtalique. Les auteurs qui se sont occupés des produits d'oxydation des différents acides toluyliques, para, méta et ortho ont réussi à transformer les deux premiers de ces acides en acides téréphtalique et isophtalique, mais la réaction avec l'acide orthotoluylique a toujours donné des produits dépassés. Ceci provient de ce que l'oxydation a toujours été faite en solution acide.

On arrive à transformer l'acide orthotoluylique en acide phtalique, lorsqu'on se sert d'un mélange oxydant, tel que le permanganate de potasse et la soude caustique.

L'acide orthotoluylique qui a servi dans cette occasion a été préparé au moyen de l'essence de moutarde orthotoluylique.

On dissout l'acide dans un excès de soude caustique et on y ajoute un peu de permanganate de potasse.

La réaction se passe d'après l'équation suivante :

$$C^6H^4\begin{cases} - CH^3 \\ - C\begin{cases} O \\ OH \end{cases} \end{cases} + 2KMnO^4 = 2MnO^2 + 2H^2O + \underbrace{C^6H^4\begin{cases} - C\begin{cases} - O \\ - OK \end{cases} \\ - C\begin{cases} - O \\ - OK \end{cases} \end{cases}}_{\text{Phtalate de potasse.}}$$

On chauffe le mélange, pendant environ dix heures, au bain-marie, on filtre et on met l'acide en liberté au moyen de l'acide chlorhydrique. La solution reste claire après addition d'acide et on peut en retirer directement l'acide phtalique en l'agitant avec de l'éther.

L'auteur a obtenu ainsi l'acide phtalique en quantité considérable, 85 - 90 pour 100 du poids de l'acide orthotoluylique employé.

L'auteur se propose d'étudier l'action de la solution alcaline de permanganate de potasse sur d'autres composés de la série ortho.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1057 et suiv.)

Sur quelques dérivés du phénanthrène.

Par M. E. Ostermayer.

La préparation du phénanthrène en certaine quantité est devenue très-simple depuis qu'on sait que l'anthracène brut en renferme en notables proportions.

L'auteur obtient le phénanthrène par distillations fractionnées de l'anthracène brut. On met de côté les portions qui passent entre 320 - 350 degrés, portions qui, lorsque la distillation a été faite lentement, donnent, après une ou deux cristallisations dans l'alcool, du phénanthrène presque pur.

Le phénanthrène pur fond à 96 degrés.

L'auteur décrit les dérivés suivants :

Phénanthrène-quinone bromée. — En faisant agir le brome sur la quinone du phénanthrène, on obtient, outre la combinaison bibromée, le composé tribromé.

La séparation de ces deux substances s'opère le plus aisément au moyen du chloroforme.

La phénanthrène-quinone bibromée fond à 233 degrés.

Les deux composés dont il vient d'être parlé sont remarquables par leur insolubilité dans la plupart des dissolvants connus.

Acide dibromdiphenique $C^{14}H^{8}Br^{2}O^{4}$. — Cet acide s'obtient très-difficilement par l'oxydation de la quinone bromée, quoique la quinone s'oxyde très-facilement en acide diphénique. Dans cette préparation, pour laquelle on emploie le mélange oxydant composé de chromate acide de potasse et d'acide sulfurique étendu, il se sépare peu à peu, à la surface du mélange, une poudre blanche qui fut filtrée, puis reprise par l'ammoniaque ; la solution, traitée par de l'acide chlorhydrique en excès, donne un précipité d'acide diphénique bibromé qu'on obtient pur en le faisant cristalliser dans l'alcool.

Cet acide fond à 295 - 296 degrés. Il est insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'éther et l'alcool.

Éther éthylique de l'acide diphénique. — Cet éther s'obtient en faisant passer dans une solution alcoolique d'acide diphénique un courant d'acide chlorhydrique.

L'éther se sépare de la solution par addition d'eau ; on le purifie par la méthode ordinaire.

L'éther éthylique de l'acide diphénique se présente sous la forme d'un liquide clair distillant en se décomposant en partie et possédant la formule :

$$C^{6}H^{4} - COO.C^{2}H^{5}$$
$$C^{6}H^{4} - COO.C^{2}H^{5}$$

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1089 et suiv.)

Sur l'acetnaphtylène.

Par M. M. Blumenthal.

L'acetnaphtylène est un hydrocarbure qui fut obtenu par M. Van Dorp et Behr, en faisant passer de l'acetnaphtène sur de l'oxyde de plomb chauffé au rouge. Il prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^{12}H^{10} - H^{2} = C^{12}H^{8}$$

MM. Behr et Van Dorp lui ont donné la formule de constitution :

$$C^{10}H^6\begin{cases} - CH \\ \| \\ - CH \end{cases}$$

Il parut intéressant, à l'auteur de ce mémoire, d'étudier de plus près ce composé, qui se présente comme le premier dérivé non saturé connu de la naphtaline.

L'acetnaphtylène appartient à une série inconnue d'hydrocarbures; cependant, on peut jusqu'à un certain point le comparer au stilbène $C^6H^5 - CH = CH - C^6H^5$, en remarquant que chez ces dernières les groupes CH sont unis à deux noyaux benzoliques différents, tandis que dans l'acetnaphtylène ces deux groupes sont unis au noyau naphtalique.

L'acetnaphtène employé pour la préparation du composé à étudier fut retiré, par plusieurs distillations fractionnées, d'une huile de goudron riche en cet hydrocarbure.

L'acetnaphtylène s'obtient de la manière suivante :

On place, dans un tube long de 70 à 80 centimètres, 5 à 6 grammes d'acetnaphtène, puis on le remplit avec de l'oxyde de plomb. On chauffe d'abord la partie postérieure du tube, puis la partie antérieure, de manière à ce que les vapeurs d'acetnaphtène qui prennent naissance passent à travers l'oxyde de plomb chauffé.

L'acetnaphtylène formé se dépose en croûtes jaunâtres; lorsque l'opération est bien conduite, on obtient 90 pour 100 de la quantité théorique.

L'acetnaphtylène cristallise dans l'alcool en tables jaunâtres. Il est très-soluble dans l'éther, l'alcool, la benzine, et se distingue de l'acetnaphtène en ce qu'il est difficilement soluble à froid dans la plupart des dissolvants.

L'acetnaphtylène est volatil à la température ordinaire. Il bout à 265-275 degrés en se décomposant en partie.

Lorsqu'on oxyde l'acetnaphtylène au moyen du chromate acide de potasse et de l'acide sulfurique, on obtient de l'acide naphtalique.

Traité avec de l'amalgame de sodium, il se décompose en acetnaphtène.

$$C^{10}H^6\begin{cases} - CH \\ \| \\ - CH \end{cases} + H^2 = C^{10}H^6\begin{cases} - CH^2 \\ | \\ - CH^2 \end{cases}$$

Bromure d'acetnaphtylène. — Lorsqu'on ajoute du brome à une solution d'acetnaphtylène dans l'éther, la couleur du brome disparaît et l'évaporation de l'éther laisse se déposer un composé cristallisé qui fond à 121-123 degrés.

Ce composé bromé donne par oxydation de l'acide naphtalique, d'où l'on peut déduire que les atomes de brome ne sont pas unis au noyau naphtalique, mais à l'anneau. La combinaison bromée possède donc la formule de constitution :

$$C^{10}H^6\begin{cases} - CHBr \\ | \\ - CHBr \end{cases}$$

L'acetnaphtylène bibromé se transforme facilement en composé monobromé.

$$C^{10}H^6\begin{cases} - CH \\ \| \\ - CBr \end{cases}$$

L'auteur n'a pas pu obtenir, au moyen de l'acetnaphtylène bromé, un composé correspondant à la formule :

$$C^{12}H^7Br.Br^2$$

on obtient à la place un composé :

$$C^{12}H^6Br^2$$

qui se forme d'après l'équation suivante :

$$C^{12}H^7Br + Br^2 - HBr = C^{12}H^6Br^2$$

Ce composé ne donne pas d'acide naphtalique par oxydation, mais probablement de l'acide naphtalique bromé, en sorte qu'il doit posséder la formule de constitution :

$$C^{10}H^5Br\begin{cases} - CH \\ \| \\ - CBr \end{cases}$$

Il parut intéressant de rechercher si l'acetnaphtène pouvait donner, par substitution de brome, les mêmes combinaisons avec l'acetnaphtylène par addition. A cet effet, on a fait agir 2 molécules de brome sur l'acetnaphtène dissous dans du sulfure de carbone. On obtient ainsi des cristaux blancs possédant la formule :

$$C^{12}H^{8}Br \quad = \quad C^{12}H^{8}Br^{2}.Br^{4}$$

Ce composé prend naissance de la même manière que le bromure d'anthracène tétrabromé :

$$C^{14}H^{8}Br^{2}.Br^{4}$$

de MM. Grœbe et Liebermann.

La formule suivante rend compte de cette réaction :

$$C^{12}H^{10} + 4Br = C^{12}H^{8}Br^{2} + 2HBr.C^{12}H^{8}Br^{2} + Br^{2} = C^{12}H^{6}Br^{2}.Br^{4}$$

Cette combinaison donne par oxydation de l'acide naphtalique monobromé, d'où il résulte que l'acetnaphtène bromé possède la formule de constitution :

$$C^{10}H^{5}Br \begin{cases} - CH^{2} \\ - CH^{2} \end{cases}$$

l'acide naphtalique bromé étant :

$$C^{10}H^{5}Br \begin{cases} - CO^{2}H \\ - CO^{2}H \end{cases}$$

L'acide naphtalique bromé cristallise dans la benzine en aiguilles blanches ; il fond à 210 degrés. L'ammoniaque le convertit à chaud en imide.

$$C^{10}H^{5}Br \begin{cases} - CH - \\ - CO - \end{cases} NH$$

Ce composé sublime facilement; il fond à 265 degrés. L'acide naphtalique bromé donne lieu, dans le vide, à la formation de l'anhydride correspondant. Il se comporte donc comme l'acide naphtalique.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1092 et suiv.)

Préparation du stilbène et de quelques-uns de ses dérivés.

Par M. F.-C. Lorenz.

MM. Behr et Van Dorp ont obtenu le stilbène en faisant passer du toluène sur de l'oxyde de plomb chauffé au rouge. L'auteur, en étudiant de plus près cette réaction, a été conduit à la préparation de deux dérivés nouveaux du stilbène.

Voici comment on opère pour obtenir le stilbène :

On fait passer très-lentement du toluène sur de l'oxyde de plomb maintenu au rouge sombre dans un tube de fer. Le produit de la distillation est en partie solide, en partie liquide. La portion solide consiste principalement en stilbène, tandis que la portion liquide est une dissolution de stilbène et d'autres hydrocarbures dans du toluène non transformé. Cette seconde portion est soumise à la distillation ; il reste dans la cornue une portion semi-solide qui est réunie à la première portion. On fait cristalliser la partie solide dans l'alcool et on obtient ainsi environ 16 pour 100 de stilbène pur.

Les eaux-mères soumises à la distillation donnent du diphényle, du phénanthrène, de l'anthracène et un hydrocarbure liquide qui consiste probablement en détolyle.

Dérivés du stilbène. — D'après Laurent, l'acide nitrique transforme le stilbène en une matière résineuse. Cela n'a pas lieu lorsqu'on opère sur une solution de stilbène dans l'éther et en refroidissant constamment ; après vingt-quatre heures de repos, la solution se prend en une massse cristalline composée de belles aiguilles blanches.

On a employé pour cette préparation :

Acide nitrique fumant.....	7 grammes.
Stilbène.....	1 —
Éther.....	26 —

La substance ainsi obtenue est soluble dans l'acide acétique glacial ; elle fond à 220 degrés, en dégageant des vapeurs rutilantes; elle est insoluble dans la benzine, le chloroforme, l'éther et le sulfure de carbone.

Les analyses de cette nouvelle combinaison ont conduit aux résultats suivants :

	Trouvé		Calculé.
C =	65.7 pour 100.	66.2 pour 100.	66.4 pour 100.
H =	4.9 —	4.7 —	4.3 —
N =	14.94 —	15.14 —	16.25 —
O =	14.46 —	13.96 —	13.05 —

Ces chiffres correspondent à la formule :

$$C^{14}H^{11}N^{3}O^{2}$$

Ce composé, contenant 2 atomes d'oxygène pour 3 atomes d'azote, ne renferme, par conséquent, pas le groupe nitro.

La formation de ce corps doit provenir de la naissance d'autres produits d'oxydation de l'azote dans l'action de l'acide nitrique sur l'éther ; il appartient probablement à une nouvelle classe de corps que l'auteur se réserve d'étudier.

La substance dont il vient d'être parlé se transforme, par l'ébullition dans l'alcool, en une nouvelle combinaison cristallisant en aiguilles jaunes. Ce dernier composé fond à 60-70 degrés sans décomposition ; il est facilement soluble dans l'éther et l'alcool, et donne à l'analyse les résultats suivants :

		Trouvé.		Calculé.
C	=	71.9 pour 100.	....	72.4 pour 100.
H	=	5.14 —	....	4.74 —
N	=	8.45 —	8.52	9.05 —
O	=	14.82 —	....	13.81 —

ce qui correspond à la formule :

$$C^{28}H^{22}N^{3}O^{4}$$

L'auteur se propose de continuer cette étude.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1096 et suiv.)

Nouveau mode de formation de l'acide phtalique.

Par MM. W. Weith et R. Bindschedler.

Les auteurs ont obtenu, en fabriquant de l'acide sulfo-anthraquinonique destiné à la fabrication de l'alizarine, une assez grande quantité d'une substance sublimant en aiguilles incolores qu'on reconnut être de l'acide phtalique. Cet acide fond à 182 degrés et sublime à une température plus élevée en abandonnant de l'eau et en se transformant en acide phtalique anhydre, lequel fond à 129 degrés.

L'acide phtalique fut obtenu, comme produit secondaire, en chauffant 1 partie d'anthraquinone pur avec 3-4 parties d'acide sulfurique fumant à 270 degrés. L'opération fut faite dans une chaudière munie d'un tube abducteur, et c'est dans ce dernier que se condense l'acide anhydre. On en obtient souvent jusqu'à 10 pour 100 du poids de la quinone mise en réaction. Comme on pouvait supposer que l'acide phtalique existait déjà dans la quinone employée, elle fut traitée avec de la soude bouillante et on n'y décela aucune trace d'acide phtalique.

Les auteurs ont constaté, par un essai de laboratoire, que l'acide phtalique prenait bien naissance par l'action de l'acide sulfurique fumant sur l'anthraquinone spécialement purifiée.

Cette formation de l'acide phtalique peut servir de preuve à l'hypothèse généralement admise, qui consiste à considérer l'anthraquinone comme un acétone de l'acide phtalique.

Cet acide prendrait naissance d'après l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{6}H^{4}\begin{cases}-CO-\\-CO-\end{cases}C^{6}H^{4}}_{\text{Anthraquinone.}} + 2SO^{2}\begin{cases}-OH\\-OH\end{cases} = \underbrace{C^{6}H^{4}\begin{cases}-COOH\\-COOH\end{cases}}_{\text{Acide phtalique.}} + \underbrace{C^{6}H^{4}\begin{cases}-SO^{2}OH\\-SO^{2}OH\end{cases}}_{\text{Acide benzoldisulfurique.}}$$

Si la réaction se passe ainsi, l'acide benzodisulfurique doit se transformer, dans la préparation de l'alizarine, en dioxybenzol qui se trouvera dans les eaux-mères résultant de la précipitation de l'alizarine.

Les auteurs espèrent pouvoir étudier prochainement cette question.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1106 et suiv.)

Sur la thiobenzine et la thioaniline.

Par M. F. Krafft.

L'auteur a montré, dans une précédente communication sur la thiobenzine et la thioaniline, que ces deux produits de substitution de la benzine pouvaient être transformés l'un en l'autre.

Le sulfure de phényle nitré et réduit donne de la thioaniline $(C^6H^4NH^2)_2S$ fondant à 106 degrés, laquelle peut être transformée par la méthode ordinaire (c'est-à-dire par décomposition du diazothiobenzol) en thiobenzine $(C^6H^5)_2S^2$ qui bout à 288 - 289 degrés, comme le sulfure de phényle obtenu au moyen du sulfobenzolate de soude.

L'auteur a obtenu de la même manière divers produits de substitution de la thionaniline, en prenant, comme point de départ, soit le sulfure de phényle, soit la thioaniline.

Le sulfure de phényle, de même que la thiobenzine obtenue au moyen de la thioaniline, donne, par l'action du brome, la même thiobenzine bromée $(C^6H^4.Br)_2S$, combinaison qui cristallise en feuilles brillantes et fond à 109 - 110 degrés. D'où il résulte que la thiobenzine et le sulfure de phényle sont identiques.

Le sulfure de phényle, traité par le chlore, donne de la thiobenzine chlorée $(C^6H^4Cl)_2S$; traité par l'iode, de la thiobenzine iodée $(C^6H^4I)_2S$, combinaisons qu'on obtient également au moyen des dérivés de la thiobenzine.

L'auteur a préparé encore le dérivé oxydé et l'acide sulfoconjugué de la thiobenzine, c'est-à-dire le thiophénol $(C^6H^4.OH)_2S$ et $(C^6H^4.SO^3H)_2S$.

Ce dernier acide donne des sels bien cristallisés que l'auteur décrira dans une communication subséquente.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1164 et suiv.)

Sur les produits secondaires dans la préparation du benzyltoluol.

Par MM. E. Weber et Th. Zincke.

L'action du zinc métallique sur un mélange de chlorure de benzyle et de toluène donne lieu non-seulement à la formation des deux benzyltoluènes, mais encore d'une certaine quantité de produits distillant à une température plus élevée. Les auteurs ont reconnu que ces produits consistaient principalement en toluènes benzylés ou en hydrocarbures se rattachant à ces composés. Ils ont pu également y déceler la présence de l'anthracène et de quelques hydrocarbures qui dérivent du chlorure de benzyle.

Le produit brut de la réaction, après distillation dn benzyltoluol, se présente sous la forme d'une huile brune qui commence à bouillir à 320 degrés.

De 320 à 350 degrés, on obtient un certain nombre de produits fractionnés, dont quelques-uns sont solides. Toutes les fractions furent fractionnées de nouveau en produits liquides et produits solides. On put constater que les produits solides consistaient en anthracène, tandis que les produits liquides consistaient en benzyltoluène.

De 350 à 420 degrés, passe une huile lourde dont on put séparer un corps bouillant à 392 - 396 degrés, et correspondant à la formule :

$$C^{21}H^{20}$$

Ce composé se présente sous la forme d'une huile aromatique et fluorescente, possédant un poids spécifique de 1.049. Cette substance est facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine.

La formation et la composition de cet hydrocarbure permettaient de lui donner comme formule de constitution :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5.CH^2 \\ C^6H^5.CH^2 \end{matrix}\right\} C^6H^3.CH^3$$

ou :

$$C^6H^5 - CH^2 - C^6H^4 - CH^2 - C^6H^4 - CH^3$$

Les auteurs ont cherché à lui assigner une de ces formules en étudiant les produits d'oxydation, mais ils ont obtenu ainsi plusieurs produits qui ne leur ont pas permis de satisfaire leurs espérances.

La portion qui distille au-dessus de 420 degrés est composée de produits liquides et solides. Ces derniers consistent en majeure partie en anthracène.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1153 et suiv.)

Sur l'acide phénylène-oxaminique.

Par M. O. Klusemann.

Cet acide se prépare de la manière suivante :

On fait bouillir, pendant cinq à six heures, un mélange d'acide oxalique et de phénylène-diamine en solution alcoolique. Il se forme une substance blanche qui se laisse séparer par l'eau froide en combinaison facilement soluble et en combinaison difficilement soluble. La première se compose de l'oxalate de phénylène-diamine, la seconde d'acide phénylène-oxaminique, comme le prouve la suite de cette communication. Cet acide cristallise, dans l'eau bouillante, en aiguilles faiblement colorées en rouge ; il se combine aux alcalis pour former des sels solubles qui se décomposent facilement par l'addition d'un acide. Un acide qui dérive de l'oxalate peut, suivant qu'il provient du sel primaire ou secondaire, posséder une des deux formules de constitution suivantes :

I. $$C^6H^4\begin{cases} -N\begin{cases} -H \\ -C^2O^2\dot{O}H \end{cases} \\ -\dot{N}\begin{cases} -C^2O^2OH \\ -H \end{cases} \end{cases}$$

II. $$C^6H^4\begin{cases} -NH^2 \\ -N\begin{cases} -C^2O^2OH \\ -H \end{cases} \end{cases}$$

Les analyses du composé étudié ont conduit l'auteur à admettre la seconde de ces formules, comme le montrent les résultats suivants :

		Calculé.		Trouvé.	
C^8	96	53.34	pour 100.	53.03	pour 100.
H^8	8	4.44	—	4.67	—
N^2	28	15.56	—	16.30	—
O^3	48	26.66	—	...	
	180				

L'acide phénylène-oxaminique s'obtient également par l'ébullition prolongée d'une solution d'oxalate de phénylène-diamine.

Cet acide s'obtient, enfin, en quantité plus considérable, quand on introduit peu à peu une solution de phénylène-diamine dans une solution bouillante d'acide oxalique.

L'acide phénylène-oxaminique se présente sous la forme d'aiguilles fines à reflet rougeâtre. Ces cristaux fondent à une température élevée en se décomposant. Ils se dissolvent facilement dans l'ammoniaque et forment avec l'argent un sel bien cristallisé et possédant la formule :

$$C^8H^7AgN^2O^3$$

Ce sel noircit à une température de 120 degrés, puis prend à 170 degrés une teinte vert métallique, en se décomposant et en dégageant de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone.

L'auteur, en faisant agir l'éther oxalique sur la phénylène-diamine, a obtenu l'oxamide de phénylène-diamine.

$$C^6H^4\begin{cases} -NH- \\ -NH- \end{cases}C^2O^2$$

On sait que l'acide oxalique, en réagissant sur l'aniline, donne naissance non-seulement à la phénylène-oxamide, mais encore à la phényl-formamide. L'auteur n'a pas trouvé de produit analogue dans la réaction de l'acide oxalique sur la phénylène-diamine; par contre, une combinaison semblable paraît prendre naissance lorsqu'on traite la phénylène-diamine par l'acide formique.

L'auteur se réserve la suite de cette étude.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1261 et suiv.)

Sur une matière colorante analogue au rouge de Magdala.

Par M. M.-F. Lecco.

M. le professeur Hofmann a signalé, dans une communication sur le rouge de Magdala, la formation de deux matières colorantes rouges, remarquables par leur fluorescence, et qui prennent naissance par l'action de l'aniline et de la toluidine sur l'azodinaphtyldiamine.

L'auteur s'est proposé d'étudier ces deux matières colorantes.

La préparation de l'azodinaphtyldiamine, qui s'obtient en faisant agir 1 molécule de nitrite de potasse et 1 molécule de soude caustique sur 2 molécules de chlorhydrate de naphtylamine, demande certaines précautions. On ne doit pas opérer avec des solutions trop concentrées, dans ce cas la réaction est dépassée, ni avec des solutions trop étendues, et dans ce cas la réaction n'a pas lieu. Il est également important de ne pas opérer à une température trop élevée.

Chaque expérimentateur fera bien de déterminer lui-même les meilleures conditions de réaction avec les solutions qu'il a entre les mains.

Le précipité qui se forme par le mélange des solutions doit être rouge-brun.

L'azodinaphtyldiamine est facile à purifier par dissolution dans un mélange d'alcool et d'éther.

L'azodinaphtyldiamine fond, d'après l'auteur, à 173 - 175 degrés, tandis que Perkin indique comme point de fusion 135 degrés.

Quant à ce qui concerne la formation des matières colorantes, on peut supposer qu'elles se forment d'une manière analogue au rouge de Magdala, et d'après les équations suivantes :

$$C^{20}H^{15}N^{3} + C^{6}H^{7}N = C^{26}H^{19}N^{3} + NH^{3}$$

pour la série phénylique, et

$$C^{20}H^{15}N^{3} + C^{7}H^{9}N = C^{27}H^{21}N^{3} + NH^{3}$$

pour la série toluylique.

L'auteur a chauffé l'azodinaphtyldiamine avec du chlorhydrate de paratoluidine à 170-180 degrés. Le produit de fusion contient, outre la matière colorante rouge, une certaine quantité de chlorhydrate d'ammoniaque, ce qui prouve déjà que la réaction est la même que pour la préparation du rouge de Magdala.

La matière colorante fut traitée en base, puis en chlorhydrate.

Ce sel cristallise dans l'alcool en petites aiguilles possédant un reflet métallique verdâtre. Soumis à l'analyse, il a donné des résultats qui lui font assigner la formule :

$$C^{27}H^{21}N^{3}.HCl$$

Ce sel est facilement soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau. La solution alcoolique possède la même fluorescence que la solution alcoolique du rouge de Magdala.

L'auteur se propose de continuer cette étude et d'examiner en particulier la matière colorante correspondante de la série phénylique.

(*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 7e année, p. 1292 et suiv.)

Sur la préparation de l'alizarine artificielle.

Par M. Adolphe Ott (1).

On connaît peu la fabrication de l'alizarine artificielle. Je suppose donc qu'une description détaillée du procédé généralement employé sera bien accueillie par vos lecteurs.

Parmi les différentes méthodes proposées pour la transformation de l'anthracène en aliza-

(1) Extrait du *Chemical News*, t. XXX, n° 771.

rine, les fabricants suivent maintenant de préférence celle qui est décrite dans le brevet de MM. Græbe, Liebermann et Caro, en date du 25 juin 1869. Elle est basée sur l'oxydation de l'anthracène qui donne l'anthraquinone; le traitement de l'anthraquinone par l'acide sulfurique pour le transformer en sa combinaison disulfurique; et la fusion du sel correspondant de soude avec de l'hydrate de soude, qui produit enfin l'alizarine.

Nous étudierons d'abord la préparation de l'anthraquinone, puis celle de l'alizarine.

PRÉPARATION DE L'ANTHRAQUINONE.

Pour convertir l'anthracène en anthraquinone, on emploie le plus généralement le bichromate de potasse et l'acide sulfurique; quelques fabricants se servent aussi de l'acide nitrique, surtout vers la fin de l'opération.

L'anthracène et le bichromate sont intimement mélangés et l'on y ajoute graduellement l'acide sulfurique étendu. L'opération se fait en vases doublés de plomb, chauffés à la vapeur. En ajoutant de l'acide acétique au mélange, le rendement est supérieur; mais, selon toute probabilité, cet acide n'est employé que si l'on peut se le procurer à bon marché. Dans ce cas, les proportions d'acide acétique et sulfurique peuvent naturellement varier. En opérant sur une petite échelle, j'ai suivi ce procédé. On prend :

1 partie d'anthracène,
2 parties $^1/_2$ de bichromate de potasse pulvérisé,

que l'on mélange bien; on y ajoute :

4 parties de vinaigre de bois.

On chauffe ce mélange pendant quelque temps, et l'on y verse graduellement :

6 parties d'acide sulfurique étendu de 2 fois son volume d'eau.

L'opération se fait au bain-marie et l'on chauffe jusqu'à ce que la réaction soit complète. Le rendement obtenu égale presque celui qu'indique la théorie.

M. Nienhauss, de Zurich, m'informe qu'il a employé avec succès le procédé suivant. Il prend :

100 parties d'anthracène,
25 — de bichromate de potasse pulvérisé,

qu'il mélange bien; puis, il ajoute :

12 parties d'acide nitrique d'une densité de 1.05.

Il obtient une masse molle qui, mise en contact pendant quelques instants avec de l'acide nitrique fumant, devient granuleuse comme l'anthraquinone produit par la méthode ordinaire. En contact avec l'acide sulfurique, cette masse répand des vapeurs nitreuses.

L'anthraquinone préparé avec l'anthracène du commerce demande une purification préalable. Dans ce but, le produit brut est dissous dans de l'acide sulfurique à une température de 70° centigrades et laissé en contact jusqu'à cessation de dégagement d'acide sulfureux.

Cette opération se fait dans des vases en fonte; on précipite par l'eau, on recueille le précipité, on lave bien, on presse et l'on sèche à 50° centigrades. Ainsi purifié, l'anthraquinone forme une poudre fine, gris verdâtre.

PRÉPARATION DE L'ALIZARINE.

La première opération consiste à faire de l'acide disulfanthraquinonique :

$$C^{14}H^6O^2 \begin{cases} SO^3H \\ SO^3H \end{cases},$$

qui s'obtient en dissolvant 1 partie d'anthraquinone dans 4 à 5 parties d'acide sulfurique fumant, et chauffant le mélange entre 270 et 290° centigrades.

Pour cela, il est important de procéder aussi rapidement que possible, car, autrement, il se forme une grande quantité d'acide phtalique. En opérant en grand, l'action est terminée en deux heures. On emploie de préférence des vases en fonte. A cette température élevée, il se sublime une grande quantité d'anthraquinone. Le mieux est donc de mettre en communication ces vases, au moyen de tuyaux, avec une chambre en bois; tout l'anthraquinone s'y dépose. Autrement, il serait perdu.

Il a été constaté que l'addition de 1 à 2 pour 100 d'acide nitrique peut éviter la sublimation de l'anthraquinone, mais je n'ai pas trouvé qu'il en fût ainsi.

Le produit final se présente, après refroidissement, sous forme d'une masse solide, noire, ressemblant au brai. On épuise cette masse par une grande quantité d'eau bouillante ; le liquide est filtré, la liqueur claire, légèrement jaunâtre, est saturée avec de la craie. Il se forme un sel de chaux soluble de l'acide disulfurique, tandis que le sulfate de chaux se précipite. La solution filtrée, de couleur d'un brun rougeâtre, est décomposée par le carbonate de soude à une douce chaleur; le carbonate de chaux granuleux se dépose. Le liquide présente alors une grande ressemblance avec une décoction de bois de Brésil. On siphonne, on évapore à 20° Baumé, on laisse refroidir. Le dépôt donne une alizarine de nuance bleue (*alizarin mit Blaustich*), et le liquide une alizarine de nuance jaune (*alizarin mit Gelbstich*). Les fabricants prétendent que la première est due au sel bisulfurique, la dernière au sel monosulfurique ; mais il est plus probable que la teinte jaune est due à une matière colorante jaune distincte.

Pour convertir le sulfosel en alizarine, on le concentre, puis on le traite par l'hydrate de soude. La réaction suivante se produit :

$$C^{14}H^6O^2\left\{\begin{matrix}SO^3Na\\SO^3Na\end{matrix}\right\} + 2NaOH = C^{16}H^6O^2\left\{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\} + (Na^2SO^3).$$

L'opération se fait dans des vases en fonte munis d'agitateurs à une température de 170 à 200° centigrades. Les chaudières sont placées dans des bains d'huile et sont munies d'agitateurs en forme de socs de charrue ; on n'ajoute que graduellement l'hydrate de soude solide. Si la température est dépassée, une partie du disulfosel peut être régénérée en anthraquinone ou même en anthracène ; ces substances se déposent sur la partie inférieure du couvercle.

La durée de l'opération totale dépend naturellement de la quantité de matières employée et d'autres conditions. Mais il paraît que cette durée est toujours de plusieurs jours.

Enfin, quand la couleur bleue de la masse en fusion passe au violet bleu, on en prélève de temps en temps un échantillon qu'on dissout dans l'eau. On ajoute au liquide quelques gouttes d'acide sulfurique, et on juge que l'opération est complétement ou presque complétement terminée quand on voit se séparer l'alizarine en flocons nombreux. On répète la prise des échantillons à des intervalles très-courts, et, quand on pense que tout est terminé, on dissout le contenu dans l'eau ; le liquide est reçu dans des réservoirs en bois, et l'alizarine en est précipitée au moyen d'acide chlorhydrique ou sulfurique. Le précipité est ensuite bien lavé au moyen de filtres-presses, et pour que l'alizarine, qui se présente sous forme de flocons très fins, demeure en suspension, on la soumet à une agitation dans un appareil spécial et on la livre au commerce sous forme de pâte dont la richesse varie de 10 à 15 pour 100.

A l'Éditeur du Chemical News.

Monsieur,

Je suis un ouvrier. J'ai cherché dans un grand nombre de Traités de chimie des détails sur la fabrication de l'orseille et du cudbear, mais je n'ai nulle part trouvé d'indications réellement pratiques sur ce sujet. C'est pourquoi j'ai rédigé de mon mieux, pour vous les envoyer, quelques notes sur cette fabrication, afin que, si jamais vous en faites l'objet d'une publication, vous puissiez faire connaître à vos lecteurs, non seulement la partie théorique, mais encore la partie pratique du sujet. Ce serait, en effet, rendre un grand service à cette industrie, et non-seulement aux patrons, mais encore aux ouvriers, que de publier un tel ouvrage. Les auteurs trouvent difficilement à se procurer des détails pratiques de fabrication; cela tient évidemment à ce que les fabricants tiennent leurs procédés aussi secrets que possible. Dans l'usine où je travaille, par exemple, on se fait une règle de n'admettre aucun ouvrier qui ait déjà été employé dans une fabrique de produits chimiques; si parfois il arrive que l'on accepte quelqu'un se trouvant dans ces conditions, ce n'est qu'après s'être bien informé des places où il a été précédemment employé et lui avoir demandé s'il sait lire et écrire; et s'il répond affirmativement, il y a dix à parier contre un qu'il ne sera pas admis. On recherche, en effet, des ouvriers aussi ignorants que possible, et tout ce qu'on leur

demande est d'exécuter les ordres qu'on leur donne, sans pourtant commettre d'erreurs et aussi sans chercher à approfondir quoi que ce soit. Voilà pourquoi les secrets de fabrication sont si bien gardés.

Orseille liquide. — Mettez dans une cuve 300 livres (136 kilogrammes) de Zanzibar; versez dessus environ 120 gallons (545 litres) d'ammoniaque à 3 degrés; laissez macérer un jour et une nuit; soutirez le liquide et amenez-le dans des chaudières de 6 yards ($5^m.50$) de long sur 4 yards ($3^m.65$) de large et 1 pied ($0^m.30$) de profondeur, munies de couvercles et chauffées à leur partie inférieure par des tuyaux de vapeur. Une fois par jour, enlevez le couvercle et agitez le liquide pendant cinq minutes. Au bout d'environ six semaines, la solution est prête à mettre en réserve et peut servir comme bain de teinture. Valeur approximative, 3 pence par livre (0 fr. 88 le kilogramme).

Orseille en pâte. — Pour faire l'orseille en pâte, on broie un peu le lichen et on opère dans des chaudières de 4 pieds $^1/_2$ ($1^m.37$) de long sur 2 pieds $^1/_4$ ($0^m.69$) de large et 2 pieds ($0^m.61$) de profondeur, chauffées à la vapeur en dessous et munies de couvercles de fer, fermant bien, pour retenir les vapeurs d'ammoniaque. Dans ces chaudières on met 50 livres ($22^k.680$) de liken et 100 livres ($45^k.360$) d'ammoniaque à 8 degrés. On brasse le mélange deux fois par jour, matin et soir, avec une pelle. Au bout de huit jours environ, le liquide est prêt à être soutiré; on verse alors dans une cuve les solutions provenant de quatre chaudières, et on y ajoute 20 livres ($9^k.072$) d'acide sulfurique et 200 livres ($90^k.720$) de sel marin; on mélange enfin le tout. Valeur approximative : 2 pence $^1/_2$ par livre (0 fr. 66 le kilogramme).

Cudbear. — Se fait de même que la pâte, seulement, au lieu d'ajouter de l'acide et du sel, on fait sécher la masse sur une plaque de fer carrée d'environ 10 yards ($9^m.14$) de côté, chauffée en dessous par des tuyaux de vapeur. Quand cette masse est sèche, on la réduit en poudre; c'est ce qui constitue le cudbear du commerce. Valeur approximative : 8 pence par livre (2 fr. 10 le kilogramme).

Orseille bleue. — Mettez 100 livres ($45^k.360$) de lichen avec 300 livres ($136^k.360$) d'ammoniaque à 6 degrés; laissez agir à froid, en brassant deux fois par semaine. Au bout de dix semaines environ, la réaction est terminée.

Je suis, Monsieur, etc.

UN OUVRIER DE LEEDS.

Applications de l'indigo (1).

Par A. SCHULTZ.

Un praticien des plus expérimentés dans la fabrication de l'indienne, M. Ed. Steiner, qui a dirigé avec succès plusieurs fabriques importantes en Alsace, à Rouen et en Espagne, ayant trouvé avec raison, dans mon article traitant de l'application de l'indigo, une lacune à remplir, a bien voulu m'adresser la lettre suivante, pour laquelle je le remercie :

Monsieur A. SCHULTZ, *rue des Abbesses, n° 50, à Paris.*

Bouxwiller, le 7 novembre 1874.

Je vous adresse les présentes lignes, qui auront probablement de l'intérêt pour les jeunes collègues auxquels vous vous adressez par l'entremise du *Moniteur scientifique.*

Article rongeant blanc et rongeant rouge sur bleu cuvé.

Addition à la page 1008 et à l'article : *Rouge rongeant sur bleu d'indigo* :

1° Teindre en bleu six à huit trempes.

2° Foularder en bichromate de potasse à raison de 125 grammes par litre, sécher à la chambre chaude à roulettes, en évitant la lumière solaire.

3° Imprimer le rongeant blanc et le rongeant rouge suivant :

(1) Voir numéro de novembre.

Rongeant blanc.

Eau	4 litres.
Amidon blanc	1k,125gr.

Cuire et ajouter à tiède :

Acide tartrique	1 kilogramme

puis :

Acide oxalique	625 grammes

dissous dans :

Eau	1 litre.

Rongeant rouge.

Acétate d'alumine	16 litres.
Amidon blanc	8 kilogrammes.

Cuire, laisser refroidir la moitié de la couleur, y ajouter :

Acide oxalique	3k,500gr.

Puis ajouter l'autre moitié de la couleur chaude pour achever la dissolution de l'acide oxalique.

Préparation de l'acétate d'alumine.

Alun	1 kilogramme.
Pyrolignite de plomb	1 —
Eau	2 litres.

Le puce foncé s'obtient par l'impression d'un rouge à l'acétate d'alumine.

Imprimer le rongeant rouge et le rongeant blanc au rouleau à deux couleurs ou à la perrotine, en évitant une dessiccation par trop forte, puis étendre dans un étendage chaud et non humide, ce qui est une condition rigoureuse de réussite. Le lendemain, dégommer comme suit :

Monter une cuve à roulettes avec :

Arséniate neutre de potasse	3 kilogrammes.
Craie	12 kilogrammes 1/2.
Eau	1000 litres.

Passer lentement les pièces au bouillon pour que la craie reste constamment en suspension.

A l'avant de la cuve, il faut deux rouleaux entourés de toiles pour exprimer fortement les pièces.

Alimenter la cuve à raison de 50 grammes d'arséniate de potasse par pièce et un peu de craie après le passage des cinq premières pièces.

Teindre après nettoyage à fond en garancine, quercitron et bois, et passage en son bouillant.

L'oxalate d'alumine qui se forme en préparant le rouge est un sel très-hygrométrique, c'est pourquoi il est essentiel de maintenir les pièces bien sèches avant de les passer en cuve à roulettes, sinon on n'obtient que des rouges maigres ou piqués par suite de la cristallisation du sous-sulfate d'alumine que contient encore la couleur.

Par le procédé à l'ammoniaque, il est impossible d'obtenir du blanc; on fixe de l'oxyde de chrome qui se teint; de plus, il faut que l'ammoniaque soit à 10 degrés, parce qu'on ne peut le chauffer; et si malheureusement les pièces prennent de l'humidité avant le passage, le rouge devient déplorable.

J'ai fait cet article chez Prevel et Paris, à Rouen, mais sans notable succès, parce que l'engouement pour les rouges rongés était passé.

Quant au pastel et son emploi, voici un passage latin de la seconde guerre de Bretagne par J. César, an 52 avant Jésus-Christ, qui prouve que les Anglais en usaient déjà pour se teindre eux-mêmes :

« *Omnes vero se Britanni vitro inficiunt, quod coeruleum efficit colorem, atque hoc horridiores sunt in pugna aspectu*, etc. »

Cela veut dire que les Bretons se frottent tous avec du pastel, ce qui leur donne une couleur bleue et rend leur aspect plus hideux encore sur le champ de bataille.

Ed. Steiner.

— Je continuerai mon étude sur l'indigo en parlant, dans un des prochains numéros du *Moniteur scientifique*, de l'application des dérivés sulfuriques de l'indigo, très-bien décrits dans le second volume du *Traité des matières colorantes*, de M. Schützenberger, qui traite la question de l'indigo fixé à la vapeur, dont je m'occupe depuis que l'alizarine artificielle, employée comme couleur-vapeur, offre un grand intérêt à être associée avec d'autres couleurs bon teint.

L'association du bleu d'indigo vapeur aux couleurs alizarine permettrait de reproduire, par application, les genres lapis et bien des articles, cuvés et autres, dans le goût du jour ; il est évident que cette couleur obtenue par vaporisage devra jouer un rôle important dans la fabrication de l'indienne.

Étant arrivé à faire le bleu d'indigo par vaporisage, aussi bien et aussi solide que par le passage en chaux, je me réserverai ce procédé, et ceux qui voudront l'exploiter n'auront qu'à s'adresser à moi.

ERRATA.

Page 867, ligne 14, *lisez :* 4 mètres de hauteur, *au lieu de :* 2 mètres.

Page 997, vers la fin de la page, *lisez :* Très-peu poreux, *au lieu de :* Très-poreux.

Page 1007, à la fin de la page, *lisez :* Rongeant blanc, *au lieu de :* Rouge blanc.

Observations critiques sur l'emploi de la teinture ou de la poudre de gaïac pour apprécier la pureté du kirschenwasser.

Par M. Boussingault.

Depuis quelques années on recommande, pour reconnaître la pureté du kirschenwasser, une réaction déterminée par le gaïac, consistant en ce que la teinture ou la poudre de cette résine colore instantanément en bleu l'eau-de-vie de cerise non falsifiée; le kirsch artificiel, l'alcool aromatisé avec de l'eau de laurier-cerise ne se colorent pas par le gaïac.

Je n'ai jamais partagé l'engouement des distillateurs pour le nouveau réactif; parce que j'avais vu que, s'il était vrai que du kirsch préparé au Liebfrauenberg, par conséquent parfaitement authentique, fût coloré en bleu par la teinture de gaïac, il arrivait aussi que le même kirsch, venant des merises distillées dans le même alambic, ne se colorait pas. Il y a plus, j'ai obtenu de l'eau-de-vie de prunes (*zwetschenwasser*) qui prenait une couleur d'un bleu intense par le gaïac; et, au moment où j'écris ces lignes, on retire de l'alambic de l'eau-de-vie de mirabelles, qui ne bleuit pas immédiatement par la teinture de gaïac, mais seulement au bout de quelques minutes. Ainsi, en s'en rapportant à la réaction recommandée, le kirsch le plus pur pourrait être considéré comme étant falsifié, et l'eau-de-vie de prunes présenter le caractère du kirschenwasser d'excellente qualité, bien qu'elle n'en possédât ni l'odeur suave, ni le goût, ni, à beaucoup près, la valeur commerciale. Les anomalies que j'ai constatées dans les effets du gaïac, tantôt colorant, tantôt ne colorant pas du kirsch d'une même provenance; la teinte bleue que cette résine fait naître graduellement dans des eaux-de-vie de prunes, trouvent leur explication dans une très-intéressante observation, qui est due à M. Bouis, et de laquelle il résulte que la coloration du kirsch par le gaïac provient de traces de cuivre apportées par les alambics; il ressort d'ailleurs de ses expériences que, en présence de l'acide prussique, la teinture de gaïac serait le meilleur réactif de ce métal. Or le kirsch renferme toujours de l'acide prussique; dans un travail sur la fermentation des fruits à noyaux, M. Joseph Boussingault en a dosé $0^{gr}.10$ dans un litre du kirschenwasser du Liebfraunberg; il s'y trouve, en outre, indépendamment de l'huile essentielle d'amandes amères, un peu d'acide acétique dont il est facile de trouver l'origine.

Un brûleur, en Alsace, considère la fermentation d'un moût de fruits comme terminée

lorsque la surface est recouverte, voilée par une mince pellicule blanche, mélange de *mycoderma vini* et de *mycoderma aceti*. A l'apparition de cet indice, il est urgent de distiller pour prévenir la destruction de l'alcool. Toutefois, le *mycoderma aceti* a fonctionné assez pour qu'il y ait production d'acide acétique, dont une partie passe avec l'eau-de-vie, et, par suite, formation d'acétate cuivrique, pour peu qu'il se trouve de l'oxyde de cuivre soit dans le chapiteau, soit dans le serpentin de l'appareil distillatoire. Dans ces conditions, le kirsch devra contenir de l'acétate, peut-être du cyanure de cuivre, de l'acide prussique; l'eau-de-vie de prunes, seulement de l'acétate, et c'est probablement parce qu'elle ne renferme pas d'acide prussique qu'elle n'est pas colorée immédiatement par le gaïac, mais lentement, progressivement.

Je rapporterai quelques essais entrepris pour rechercher si c'est réellement à l'acide prussique qu'il faut attribuer la coloration instantanée en bleu par le gaïac de l'alcool tenant un sel de cuivre.

On a mis, dans de l'alcool à 55 degrés, 0.0002 d'acétate de cuivre; ensuite on a constaté quel était le mode de coloration par la teinture de gaïac, d'abord dans la solution alcoolique telle qu'on venait de la préparer, puis après y avoir ajouté certaines substances.

I. La solution alcoolique, sans aucune addition, est restée incolore pendant une à deux minutes; alors elle a pris une teinte bleue : c'est exactement ce qui a lieu avec l'eau-de-vie de prunes contenant du cuivre.

II. L'huile essentielle d'amandes amères, l'essence de menthe, l'essence de citron n'ont pas activé l'action de la teinture de gaïac; la solution alcoolique est restée incolore lors de l'addition des essences; elle ne s'est colorée en bleu que graduellement.

III. L'essence de térébenthine ajoutée à la solution alcoolique a sensiblement accéléré l'action de la teinture de gaïac; en moins d'une minute après l'introduction de la résine, le liquide a été coloré.

IV. L'essence de bergamote a communiqué à la solution alcoolique la propriété de bleuir instantanément par le gaïac, comme le kirsch tenant du cuivre.

V. On a préparé un kirsch artificiel, en aromatisant de l'alcool à 55 degrés avec de l'eau de laurier-cerise et l'on y a mis 0,0002 d'acétate de cuivre. La coloration en bleu par le gaïac a été instantanée (1).

Ce résultat était prévu, puisque dans l'eau de laurier-cerise il entre de l'essence d'amandes amères et de l'acide prussique, comme dans le kirsch, ce qui ne veut pas dire que le kirsch ne renferme pas d'autres substances; mais ce résultat montre combien il est inexact, et je puis dire dangereux, de prétendre que la réaction du gaïac permet de distinguer le kirsch naturel de celui qu'on prépare avec de l'eau de laurier-cerise, puisqu'il suffirait de dissoudre dans ce dernier un peu d'acétate de cuivre pour qu'on l'acceptât comme du kirsch provenant de la distillation des merises.

Bien qu'il soit rigoureusement établi, par les expériences de M. Bouis, que la coloration en bleu du kirsch, par la poudre ou la teinture de gaïac, est due à la présenee du cuivre, le commerce n'en persiste pas moins à repousser comme étant de qualité inférieure, comme falsifié, le kirschenwasser qui ne se colore pas, tandis qu'il accepte celui dans lequel il y a du cuivre introduit, par suite de l'incurie de distillateurs assez négligents pour ne pas tenir leurs alambics dans un état convenable de propreté. Ce fait est très-préjudiciable à l'industrie loyalement exercée. J'en ai la preuve dans une lettre que m'adresse un négociant de Luxeuil (Haute-Saône); j'en donne ici un extrait :

« Je suis distillateur de kirsch. Mes alambics sont chauffés au bain-marie : on charge dans « chaque appareil 5 hectolitres de cerises fermentées; j'obtiens, comme rendement, la quan- « tité d'alcool désirable, mais mon produit ne prend pas la teinte bleue au contact de la « poudre de gaïac; or c'est à cette épreuve que les marchands soumettent le kirsch que je « leur présente, et, parce qu'il ne bleuit pas, ils prétendent qu'il est impur. Cependant il est « exempt de tout mélange; mais l'idée que le kirsch doit bleuir par le gaïac est aujourd'hui « acceptée comme un article de foi. Le kirsch distillé dans les campagnes, où l'on fait usage

(1) La réaction du gaïac sur l'alcool contenant un sel de cuivre a lieu également à l'abri de l'atmosphère.

« de petits alambics chauffés à feu nu, bleuit au contact du gaïac. D'où vient cette diffé-
« rence? »

La réponse à cette question est dans ce que j'ai exposé précédemment, et sans examiner si, comme l'assurent des personnes compétentes, le kirsch, l'eau-de-vie de vin sortant des appareils perfectionnés en vue d'un plus fort rendement en alcool ou de l'économie du combustible, n'ont pas toute la qualité, tout le parfum qu'on rencontre dans les mêmes produits obtenus avec les alambics primitifs chauffés à feu nu; toujours est-il qu'il ne s'y trouve pas de cuivre, ce qui arriverait du reste avec l'ancien système, si l'on prenait la précaution d'étamer les chapiteaux et les serpentins.

J'ai cherché quelle pouvait être la proportion de cuivre contenue dans un excellent kirsch distillé par un brûleur alsacien; de 1 litre, on a retiré $0^{gr}.10$ de métal, équivalant à $0^{gr}.314$ d'acétate neutre $C^4H^5CuO^4 + HO$. Je rappellerai que, dans 1 litre du même kirsch, on avait dosé $0^{gr}.1$ d'acide prussique. Il est curieux de rencontrer dans une liqueur très-appréciée deux substances toxiques à un haut degré, du cuivre et de l'acide cyanhydrique (prussique). L'usage du kirsch n'occasionne cependant aucun inconvénient, et l'on peut dire que « les gens qu'il empoisonne se portent à merveille; » son innocuité dépend certainement de la faible dose à laquelle on le prend.

La capacité d'un verre à liqueur ne dépasse pas 20 centimètres cubes. Pour ce volume, le kirsch examiné (je ne réponds que de celui-là) renfermait :

Acide prussique..... $0^{gr}.0020$
Cuivre exprimé en acétate neutre..... $0^{gr}.0063$ = cuivre $0^{gr}.0020$

Le paysan alsacien boit le kirsch à plus forte dose; le verre dans lequel on l'offre ordinairement jauge près de 60 centimètres cubes. C'est la ration que l'on accorde à des voituriers obligés de sortir de grand matin. Cette ration contiendrait :

Acide prussique..... $0^{gr}.006$
Cuivre exprimé en acétate neutre..... $0^{gr}.0189$ = cuivre $0^{gr}.0060$

Il peut paraître singulier qu'une boisson alcoolique tenant en dissolution 2 à 3 dix-millièmes d'un sel de cuivre ne soit pas douée d'une saveur métallique pereptible : il en est cependant ainsi, et c'est précisément parce que c'est une boisson très-acoolique, ainsi que je m'en suis convaincu par l'expérience que voici :

I. On a dissous $0^{gr}.25$ d'acétate de cuivre dans 1 litre d'eau. La solution avait une saveur métallique, assez prononcée pour être fort désagréable, et persister après qu'on l'eut rejetée. L'ammoniaque a déterminé dans la solution une nuance bleue très-perceptible.

II. On a dissous $0^{gr}.25$ d'acétate de cuivre dans 1 litre d'alcool à 55 degrés. La solution ne possédait pas plus la saveur métallique que le kirsch renfermant la même dose de cuivre. Même après avoir gardé le liquide dans la bouche pendant quelque temps, on n'éprouva pas la sensation qu'occasionnait l'acétate dissous dans l'eau. L'ammoniaque ne fit pas apparaître, dans la solution alcoolique, la nuance bleue qu'elle avait produite dans la solution aqueuse.

Sans doute, 2 à 3 dix-millièmes d'un sel de cuivre dans un kirsch ne lui communiquent peut-être pas la propriété vénéneuse, si l'on a égard à la faible dose à laquelle on le consomme; mais, comme le métal est introduit par accident, il peut arriver que, dans certains cas, la proportion soit plus forte que celle que j'ai trouvée; par conséquent, il serait prudent d'interdire la vente d'une eau-de-vie renfermant du cuivre, car, en en tolérant la présence, il faudrait nécessairement fixer la limite de la tolérance : autrement, il pourrait arriver que, dans une intention criminelle, on en augmentât la quantité jusqu'à donner au liquide spiritueux des propriétés toxiques prononcées, et cela sans qu'on s'en aperçût, à cause de la faculté qu'a l'alcool de masquer la saveur métallique.

C'est d'ailleurs un principe, en administration, de ne pas permettre l'intervention de substances vénéneuses, ne fût-ce qu'en infime proportion, dans les aliments, dans les boissons. La Préfecture de police fait saisir par ses agents les fruits confits dans le vinaigre, les légumes verts conservés, auxquels on a ajouté un sel de cuivre pour en rehausser la couleur; elle défend la vente, non-seulement des sucreries, mais aussi des papiers dans lesquels on les en

veloppe, lorsque dans la coloration de ces matières il entre du cuivre, du plomb, de l'arsenic.

Rien de plus simple que de découvrir le cuivre dans une liqueur alcoolique; il suffit d'y verser quelques gouttes de teinture de gaïac : s'il apparaît une couleur bleue, on aura la certitude de la présence d'un sel de cuivre dans le kirsch, ainsi que M. Bouis l'a démontré; j'ajouterai, comme venant à l'appui de cette conclusion, que j'ai constaté que tout kirsch qui est coloré en bleu par le gaïac donne, avec le ferrocyanure de potassium, un précipité rouge brun de ferrocyanure de cuivre.

REVUE DES MÉTHODES D'ANALYSE DES PRODUITS INDUSTRIELS.

Par M. A.-Gabriel Pouchet.

Titrage et essai des manganèses.

On détermine le plus ordinairement la valeur des minerais de manganèse qui sont livrés au commerce par une expérience rapide, l'essai chlorométrique, que l'on trouve décrit dans tous les traités de chimie.

On prend, pour terme de comparaison, le bioxyde de manganèse chimiquement pur : c'est l'unité à laquelle on rapporte le *titre* des divers minerais.

Pour la plupart des usages, la valeur de ces minerais dépend de la quantité d'oxygène qu'ils peuvent fournir; ou, ce qui revient au même, de la quantité de chlore qu'ils peuvent, par l'action décomposante de leur oxygène qui est mis en liberté, dégager des combinaisons du chlore et principalement de l'acide chlorhydrique.

A ce point de vue, il est indifférent de savoir à quelles espèces appartiennent les combinaisons qui sont mélangées à ce produit, il faut seulement que la richesse en pyrolusite pure soit aussi grande que possible; ce composé étant, en effet, de toutes les combinaisons oxygénées du manganèse, la plus propre à produire le maximum d'oxygène ou de chlore.

Cependant il importe, dans la plupart des cas, d'être renseigné sur la nature des matières qui accompagnent ce bioxyde, car il y en a qui, lorsqu'on veut faire servir le minerai à la préparation du chlore, absorbent en pure perte une quantité d'acide plus ou moins considérable, et cela sans produire une quantite de gaz proportionnelle; d'autres sont, au contraire, tout à fait indifférentes dans ce cas, et sont nuisibles seulement en ce qu'elles viennent augmenter le poids de la masse sans produire d'effet utile pour le fabricant.

On a donc, lors de l'examen industriel d'un minerai de manganèse, à rechercher deux choses différentes :

1° Combien ce minerai renferme d'oxygène disponible, c'est-à-dire quelle quantité de chlore on peut produire avec un poids donné de minerai;

2° Quelle est la proportion des substances qui exigent inutilement une grande quantité d'acide.

I.

Je ne décrirai pas la façon d'obtenir le titre d'un manganèse par l'essai chlorométrique, cet essai est trop connu pour qu'il soit nécesaire d'en parler ici.

Je rapporterai seulement à titre d'indications les divers procédés employés pour arriver au même but.

Mohr a conseillé de faire agir sur le peroxyde réduit en poudre fine, en présence de l'acide chlorhydrique, des corps facilement oxydables comme l'acide oxalique, ou, mieux encore, le sulfate double de fer et d'ammoniaque, et à déterminer, a l'aide d'une solution de caméléon, la quantité de ces corps qui n'a pas été modifiée.

L'exécution de cette méthode est assez délicate et entourée de plusieurs difficultés. Quand on emploie l'acide chlorhydrique notamment, on peut commettre des erreurs à cause du dégagement parfois sensible de chlore qui se produit quand on titre avec le caméléon l'excès

de fer au minimum ou d'acide oxalique indécomposé. On sait qu'en effet la solution de caméléon précipite les protosels de manganèse en solution acide étendue. On est alors obligé de mettre dans la liqueur un grand excès d'acide qui, en redissolvant l'oxyde de manganèse intermédiaire formé, donne lieu à un dégagement de chlore qui agit sur le sel de fer non transformé ou sur l'acide oxalique. Si l'on vient à remplacer l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique, l'attaque se fait asez mal, est longue, et on s'expose à trouver pour le bioxyde pur un chiffre trop fort, par suite de l'oxydation spontanée du sel de fer, quand on emploie le sulfate double. Cet inconvénient peut être écarté si on emploie l'acide oxalique, mais on risque alors, par suite de la longue ébullition au sein d'une liqueur très-acide, de décomposer une partie de l'acide oxalique, et la même erreur se reproduit.

Ce même inconvénient est à craindre quand on emploie la méthode de Thomson perfectionnée par Frésénius et Will, et consistant à oxyder l'acide oxalique à l'aide de l'oxygène du peroxyde de manganèse (oxygène que l'on dégage en faisant agir l'acide sulfurique sur le minerai) et à peser l'acide carbonique qui prend naissance dans cette réaction. Sous l'influence de la chaleur, l'acide sulfurique décompose assez facilement l'acide oxalique et fournit de l'acide carbonique dont le poids vient s'ajouter à celui produit par l'action de l'oxygène mis en liberté et agissant sur ce même acide oxalique.

Une certaine habileté d'expérimentation et une longue habitude peuvent seules indiquer dans quelles limites de température et de concentration de l'acide sulfurique l'acide carbonique est exclusivement produit par l'oxygène de l'oxyde de manganèse.

On a proposé, pour doser le bioxyde de manganèse au moyen du sulfate de fer ammoniacal, de se servir, pour déterminer l'excès de fer au minimum, soit d'une solution de chlorate de potasse, soit d'une solution de chromate acide de potasse, que l'on aura titrée préalablement, comme cela se fait pour la liqueur de caméléon, avec du fer pur. Ces procédés ont l'inconvénient d'exiger que la liqueur soit chauffée pour que la réaction ait lieu. La fin de l'opération se reconnaît à ce qu'une goutte de la liqueur ne précipite plus en bleu par le ferricyanure de potassium, ce qui a lieu tant que la solution renferme du fer au minimum. Cependant, avec une assez grande habitude, on arrive à des résultats exacts ; mais ces essais demandent de la part de l'opérateur une certaine habileté de manipulation qu'une pratique suffisante peut seule faire acquérir.

Deux autres méthodes ont été également indiquées pour l'essai des manganèses :

L'une consiste à attaquer le minerai par l'acide chlorhydrique et à recueillir le chlore qu se dégage dans une solution alcaline dans laquelle on fait arriver en même temps un courant d'acide sulfureux privé d'acide sulfurique par son passage dans une solution de sulfite de baryum, et en opérant à l'abri de l'air. On acidifie ensuite la liqueur avec de l'acide chlorhydrique, et, après l'avoir fait bouillir pour chasser l'excès de gaz sulfureux, on y dose par le chlorure de baryum l'acide sulfurique formé.

Les résultats ainsi obtenus sont parfaitement exacts, mais l'application de cette méthode est très-délicate, exige beaucoup de soins et demande un temps un peu long.

L'autre procédé, très-exact aussi, consiste à attaquer le minerai, comme ci-dessus, par l'acide chlorhydrique, à recueillir le chlore dans une solution d'iodure de potassium, et à déterminer à l'aide d'une solution titrée d'hyposulfite de soude la quantité équivalente d'iode devenu libre.

Ce dernier mode de dosage est encore celui qui offre le moins de chances d'erreur, mais son exécution est encore trop délicate pour qu'on puisse par ce moyen faire un essai rapide.

La méthode presque exclusivement employée est celle du dosage du chlore recueilli dans une solution alcaline par la liqueur normale d'acide arsénieux, procédé très-rapide quoique d'une exécution encore assez délicate.

II.

Passons maintenant au dosage des substances consommant l'acide en pure perte.

Pour évaluer avec une approximation suffisante et en même temps avec rapidité la proportion d'acide chlorhydrique qu'il convient d'employer *en grand* pour la production du chlore avec un minerai donné, on doit, autant que possible, se rapprocher des conditions dans lesquelles l'opération est conduite dans les fabriques.

On traite 10 grammes de minerai concassé en gros sable par l'acide chlorhydrique qui doit servir à l'opération industrielle. On mesure bien exactement le volume d'acide que l'on emploie et on détermine son titre par les procédés ordinaires de l'acidimétrie, à l'aide d'une liqueur alcaline. On favorise l'action de l'acide sur le minerai en chauffant doucement et en suivant, pour l'élévation de la température, les règles adoptées dans l'usine à laquelle le minerai est destiné.

Lorsque tout dégagement de chlore a cessé, on lave à grande eau le résidu insoluble et on amène les liqueurs à un volume connu. En opérant sur une fraction de ce volume, on détermine l'acide libre qu'il contient encore, en se servant de la même liqueur alcaline qui a été employée à la détermination du titre de l'acide chlorhydrique. La comparaison des nombres obtenus dans les deux cas, pour l'acide chlorhydrique seul et pour la liqueur acide provenant de l'attaque du minerai et du lavage des résidus, permet de calculer quelle quantité d'acide a été réellement consommée dans la préparation du chlore.

Connaissant, d'autre part, la quantité de pyrolusite pure existant dans le minerai, on calcule quelle quantité d'acide chlorhydrique il faudrait pour dissoudre seulement cette proportion de bioxyde de manganèse. Ce chiffre s'obtient au moyen de l'équation :

$$MnO^2 + 2HCl = MnCl + 2HO + Cl.$$

On voit que pour 43.5 de bioxyde de manganèse, il faut employer 73 d'acide chlorhydrique anhydre.

Cette quantité d'acide obtenue par le calcul étant retranchée de la quantité totale d'acide chlorhydrique qui a été employée et saturée dans l'essai donne la proportion d'acide qui a servi à attaquer et à dissoudre les matières inutiles, sans produire de chlore.

Une autre méthode, également simple et rapide, consiste à attaquer le minerai par un volume connu d'acide chlorhydrique, et, lorsque le dégagement de chlore a cessé, à projeter dans la liqueur acide un poids connu de marbre blanc en fragments assez volumineux. Quand il ne se produit plus d'effervescence, on lave le marbre qui n'a pas été attaqué, on le sèche et on le pèse. La quantité de carbonate de chaux qui s'est dissoute est proportionnelle à celle de l'acide resté libre.

En même temps que cet essai, on en fait un autre sur un volume égal du même acide chlorhydrique dans lequel on projette des fragments de marbre que l'on a eu soin de peser, jusqu'à ce que l'acide reste sans action sur ce dernier corps. Quand l'action est terminée, on pèse l'excès de marbre inattaqué, et l'on sait à quel poids de marbre correspond le volume de l'acide employé. De la perte de poids éprouvée par le marbre dans cette seconde expérience on retranche celle qui s'est produite lors du traitement de ce corps en présence de l'oxyde de manganèse. L'on a ainsi la quantité de marbre qui correspond à l'acide consommé, et, par suite, on connaît la proportion réelle d'acide qui a été saturée.

On retranche du chiffre ainsi obtenu pour l'acide combiné, le nombre correspondant à l'acide qui saturerait exactement l'oxyde de manganèse dont la proportion est connue dans le minerai et la différence représente l'acide combiné aux matières inutiles pour la production du chlore.

Ces deux méthodes sont également simples et rapides. Si l'oxyde de manganèse essayé renfermait une proportion notable de fer, ces méthodes fourniraient toutes deux un résultat erroné. Mais comme cet essai n'a qu'une importance secondaire pour la détermination de la valeur de l'oxyde de manganèse, les deux procédés, tels qu'ils viennent d'être décrits, offrent une exactitude suffisante pour les usages techniques.

Il est évident que le fabricant doit préférer à égalité de titre en bioxyde les minerais qui exigent une proportion moindre d'acide chlorhydrique, et que, pour des titres différents, la consommation d'acide doit entrer en ligne de compte dans la comparaison de la valeur des minerais.

Il ne faut cependant pas attacher une importance trop grande aux nombres obtenus, pour la consommation de l'acide chlorhydrique, dans les essais du laboratoire, car ces résultats sont bien loin d'avoir la même précision que ceux obtenus pour la détermination du titre des minerais en bioxyde pur. Pour ces derniers, on arrive très-exactement à la quantité de chlore qui peut être produite, et dans les fabriques, on arrive à un rendement assez peu

différent quand les opérations sont conduites avec tous les soins nécessaires. Pour l'acide chlorhydrique, au contraire, la consommation dans les fabriques dépend de bien des conditions différentes : de la nature des minerais, c'est-à-dire du degré d'oxydation du manganèse, de la présence d'une plus ou moins grande quantité de matières étrangères mélangées au minerai pendant son transport et son déchargement, de son degré d'humidité; de la grosseur et de la compacité des morceaux ; de la présence des oxydes et gangues terreuses attaquables par l'acide chlorhydrique; de la forme et du mode de chauffage des appareils servant à la production du chlore; de la substance avec laquelle ces appareils sont fabriqués; enfin, des soins qu'apportent les ouvriers à la conduite des opérations. Ces dernières conditions ont certainement une influence considérable, et il est tout à fait impossible d'en tenir compte dans les essais exécutés au laboratoire sur quelques grammes de minerai.

La pratique et la connaissance parfaite des appareils dont le fabricant fait usage lui sera dans ce cas d'un très-grand secours.

Manganèses régénérés par le procédé Weldon.

L'auteur du procédé de régénération du manganèse, M. Weldon, a exposé dans l'avant-dernier numéro de ce journal la théorie et l'application de sa méthode.

Les essais auxquels donne lieu cette régénération de l'oxyde de manganèse sont les mêmes que ceux que je viens d'exposer pour les minerais.

L'oxyde régénéré est peu employé pour la fabrication du chlore : il s'attaque, en effet, trop rapidement et donne lieu à un brusque et subit dégagement de gaz, condition nuisible pour une bonne fabrication des chlorures décolorants.

Le manganèse à l'état de peroxyde se dose par l'un des procédés que j'ai décrits plus haut.

La principale consommation de ce produit se fait dans la métallurgie. La fabrication des fontes manganésifères a pris, depuis quelques années, un grand développement. On sait que ce métal possède à un haut degré la propriété d'épurer la fonte, en se combinant aux corps étrangers, principalement au soufre et au silicium qui sont mélangés ou en combinaison avec cette dernière. L'acier fabriqué alors, avec cette fonte, a des qualités supérieures.

Pour cet usage, on doit doser la totalité de manganèse métallique contenu dans le produit, la chaux qu'il renferme toujours en plus ou moins grande proportion et le chlore que des lavages imparfaits n'auraient pas pu enlever.

Le manganèse total se dose en dissolvant la matière dans l'acide chlorhydrique, étendant d'eau et précipitant par le carbonate de soude à l'ébullition. On a un précipité contenant tout le manganèse et la chaux à l'état de carbonates. Le fer ne peut se trouver qu'en très-petite quantité mélangé au précipité, car ce métal est séparé dans la première partie du traitement des chlorures de manganèse qui ont fourni l'oxyde régénéré.

Le précipité, bien lavé, est calciné au rouge vif, de façon à transformer le carbonate de manganèse en oxyde rouge et le carbonate de chaux en chaux vive. On prend le poids du résidu de la calcination après l'avoir fait refroidir sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique, et l'on a ainsi un premier chiffre représentant le manganèse et la chaux.

On enlève le précipité de la capsule, et on l'introduit dans une fiole, puis on l'additionne de 250 centimètres cubes environ d'une solution renfermant 10 centimètres cubes, par litre, d'acide acétique à 8° Baumé. On laisse digérer une demi-heure dans un endroit chaud, en ayant soin que la température ne dépasse pas 50 à 60 degrés. De cette façon, toute la chaux se dissout (ainsi que la magnésie qui aurait pu se trouver dans la chaux ayant servi à l'opération, mais il n'y en a généralement que des traces) et l'oxyde rouge reste inaltéré, si l'on a eu soin, comme je l'ai indiqué, de ne pas trop élever la température. On filtre et pèse de nouveau, après calcination, l'oxyde de manganèse, qui cette fois est pur, et on calcule à quelle quantité de métal le poids obtenu correspond.

La différence entre la première et la seconde pesée fait connaître la proportion de chaux contenue dans l'échantillon.

Le chlore se dose volumétriquement avec une solution titrée de nitrate d'argent. On prend 50 grammes de matière, que l'on met en digestion avec 200 centimètres cubes d'eau distillée

chaude; après refroidissement, on amène au volume de 250 centimètres cubes. On filtre et l'on fait le titrage sur 100 ou 200 centimètres cubes de liqueur filtrée.

La proportion de chlore doit être très-faible, et même non dosable dans les opérations bien conduites (1).

Au point de vue métallurgique, on peut avoir besoin de faire l'essai docimastique soit des minerais, soit des oxydes régénérés. Je renverrai, pour ce sujet, le lecteur à l'étude intéressante et fort exacte que M. Hugo-Tamm a publiée sur ces essais dans le numéro de mars 1873 (p. 231) de ce même journal.

J'ajouterai seulement que, pour faciliter la fusion et la réunion du manganèse métallique, il est commode d'ajouter au mélange du minerai avec le flux une quantité pesée de fonte en limaille. L'excès de poids du culot fait connaître la proportion de manganèse qui s'est réduite.

MÉTHODE DE DOSAGE DU CUIVRE PAR LES LIQUEURS TITRÉES

APPLICABLE

A L'ANALYSE DU CUIVRE, DES MINERAIS, DES ALLIAGES MONÉTAIRES, DES BRONZES, AUX RECHERCHES DE TOXICOLOGIE ET DE CHIMIE LÉGALE.

Par M. Prosper Lagrange.

Les chimistes font ordinairement l'analyse quantitative du cuivre en le précipitant de ses dissolutions soit à l'état d'oxyde ou de cuivre métallique, soit sous forme de sulfure et de sulfocyanure, dont on détermine le poids par la balance.

On connaît toutes les chances d'erreurs attachées à ce genre d'analyse, telles que les oxydations pendant les lavages, les pertes accidentelles, etc.

Ces méthodes s'appliquent difficilement au dosage exact de très-petites quantités de cuivre, comme, du reste, toutes les méthodes fondées sur la précipitation et la détermination en poids.

Les méthodes volumétriques seules possèdent cette précision et cette délicatesse. Celles que nous connaissons sont peu nombreuses et généralement peu employées.

La nouvelle méthode de dosage du cuivre par les liqueurs titrées, que j'ai l'honneur de soumettre au jugement de l'Académie, repose : 1° sur la précipitation par la soude ou la potasse caustiques du cuivre de ses solutions acides (sulfuriques ou azotiques); 2° sur la transformation de l'hydrate de deutoxyde de cuivre obtenu en tartrate cuprico potassique ou sodique; 3° sur la réduction du sel cuprique en protoxyde rouge de cuivre anhydre par une dissolution titrée de glucose pur.

Voici comment je prépare la dissolution normale de glucose pur, et comment j'en détermine le titre :

Je pèse 1 gramme de sucre raffiné, parfaitement sec et exempt de glucose par des lavages à l'alcool absolu, et donnant une rotation de 100 degrés au polarimètre. Je le dissous dans une petite quantité d'eau et j'y verse quelques gouttes d'acide sulfurique; je porte à l'ébullition pour le transformer en glucose.

J'ajoute ensuite à la solution quelques grammes de carbonate de baryte pour séparer l'acide sulfurique et je filtre, je lave à fond le précipité de sulfate de baryte.

J'obtiens ainsi une liqueur de glucose pur. Après avoir réuni toutes les eaux de lavage, j'ajoute de l'eau distillée de façon à compléter le volume de 1 litre.

L'équivalent du glucose d'après sa formule $C^{12}H^{12}O^{12}$, étant de 186, et celui du sucre prismatique, d'après sa formule $C^{12}H^{11}O^{11}$, étant de 177, j'ai donc, au lieu de 1 gramme de sucre,

(1) Pour doser l'humidité, il est important de ne pas dépasser la température de 120 degrés. Le protoxyde qui pourrait exister dans le mélange s'oxyde facilement et pourrait donner un résultat erroné. Dans le cas même où la proportion de protoxyde serait un peu forte, il deviendrait nécessaire de dessécher l'échantillon dans un courant d'acide carbonique ou d'azote.

1gr.050 de glucose dans 1000 centimètres cubes ; et chaque centimètre cube de cette liqueur contiendra 0gr.00105 de glucose.

Si on veut conserver longtemps la liqueur normale de glucose, il faut, pour que le titre ne change pas, la rendre alcaline par une très-petite quantité de soude pure.

Ou bien, au lieu de saturer l'acide sulfurique, employé à l'interversion du sucre, par le carbonate de baryte, on peut le précipiter par un léger excès d'hydrate de baryte, de façon à conserver quelques traces de cette base dans la liqueur.

Avec ces précautions, la liqueur restera toujours très-limpide et son titre ne variera jamais.

Pour titrer cette liqueur normale, c'est-à-dire pour savoir à quel poids exact de cuivre pur chaque centimètre cube correspond, j'ai pesé, par exemple, 0gr.335 de cuivre pur obtenu en décomposant le sulfate de cuivre par la pile électrique, je le dissous dans l'acide nitrique et je le précipite par une suffisante quantité de soude ou de potasse à froid, 2 ou 3 grammes, par exemple, sous forme de deutoxyde hydraté.

Le deutoxyde de cuivre bleu hydraté ainsi séparé de l'acide, je le dissous dans 7 à 8 grammes de tartrate neutre de soude ou de potasse ; après dissolution, j'ajoute environ 8 grammes de soude ou de potasse, la réduction du cuivre en protoxyde rouge anhydre ne se produisant nettement qu'en présence d'un excès d'alcali.

On obtient ainsi une liqueur d'un beau bleu, dont on complète le volume de façon à obtenir, par exemple, 200 centimètres cubes.

Chaque centimètre cube de cette liqueur contiendra 0gr.0016 de cuivre pur.

Pour titrer la liqueur normale de glucose, je prélève 20 centimètres cubes de dissolution cuprique, je la porte à l'ébullition dans un matras ou une capsule en porcelaine ; j'introduis ensuite la liqueur glucosique normale dans une burette graduée de Gay-Lussac, que j'ajoute goutte à goutte. Du protoxyde de cuivre rouge se précipite, et je cesse de verser la liqueur normale glucosique au moment de la disparition de la teinte bleue.

Supposons que je lise sur la burette 21 centimètres cubes, c'est-à-dire qu'il m'ait fallu 21 centimètres cubes de liqueur glucosique normale pour réduire le sel de cuivre contenu dans 20 centimètres de liqueur cuprique, comme chaque centimètre cube renferme 0gr.0016 de cuivre pur, 20 centimètres cubes de liqueur cuprique correspondront donc à 20 centimètres cubes $\times$ 0gr.0016 = 0gr.0320 de cuivre, et le titre de la liqueur glucosique normale sera :

21 centimètres cubes correspondant à 0gr.0320 de cuivre pur.

APPLICATION DE CETTE MÉTHODE VOLUMÉTRIQUE A L'ANALYSE D'UN MINERAI DE CUIVRE, D'UN BRONZE, D'UN LAITON, DES ALLIAGES MONÉTAIRES ET AUX RECHERCHES DE TOXICOLOGIE.

1° *Dosage du cuivre dans les minerais.*

Étant donné un minerai de cuivre gris, ou une pyrite de cuivre et de fer, j'en prends 0gr.500, que je traite par l'acide nitrique.

Il est important, avant de transformer l'azotate de cuivre en tartrate double, d'en séparer le fer, sans quoi il serait impossible de bien se rendre compte du moment précis de la disparition de la teinte bleue, les sels de fer ayant une coloration verte.

S'il n'y avait que des traces de fer, il suffirait d'ajouter une petite quantité de tartrate neutre de potasse ou de soude pour le maintenir en dissolution au moment de la précipitation du cuivre par les alcalis. Le mieux sera donc de traiter la solution par l'ammoniaque pour en séparer et doser le fer.

Après lavage du peroxyde de fer, les liqueurs recueillies sont traitées par 2 ou 3 grammes de soude ou de potasse caustiques, et soumises à l'ébullition pour en chasser l'ammoniaque.

Le cuivre se précipite alors sous forme de deutoxyde brun anhydre, et l'argent, si c'est un minerai de cuivre gris, par exemple, est également précipité à l'état d'oxyde.

On ajoute ensuite à la liqueur 7 ou 8 grammes de tartrate neutre de potasse ou de soude, et une quantité à peu près égale de l'un ou l'autre de ces deux alcalis caustiques, pour faciliter la dissolution du deutoxyde dans le tartrate neutre ; l'oxyde d'argent y reste insoluble.

La solution obtenue possède une belle teinte bleue.

Cet excès de soude ou de potasse est très-important à ajouter non-seulement pour faciliter

la dissolution du deutoxyde anhydre, mais aussi pour donner de la stabilité au tartrate double et l'empêcher de se décomposer à l'ébullition.

Le cuivre peut alors être facilement et nettement réduit par la liqueur normale de glucose; et le protoxyde rouge se détachant facilement de la liqueur, il est alors possible de distinguer le moment précis où la liqueur bleue se décolore.

J'ai déterminé avec le tartrate pur de cuivre en dissolution dans les alcalis caustiques le poids indispensable de soude ou de potasse qu'il est nécessaire d'introduire dans le tartrate alcalino-cuprique, pour obtenir une liqueur stable et facilement réductible par le glucose; j'ai remarqué qu'il faut environ 40 parties d'alcali pour 1 partie de tartrate de cuivre pur.

La solution bleue de deutoxyde de cuivre dans le tartrate neutre en présence d'un excès d'alcali étant obtenue, on ramène la liqueur à un volume déterminé, par exemple, à 200 centimètres cubes.

Pour déterminer la quantité de cuivre qu'elle renferme, on en prélève 20 centimètres cubes, qu'on introduit dans un matras ou une capsule en porcelaine et qu'on porte à l'ébullition.

D'un autre côté, la liqueur normale de glucose dont on connaît le titre est versée dans une burette graduée de Gay-Lussac.

Supposons que, pour réduire et décolorer ces 20 centimètres cubes de liqueur cuprique, il ait fallu employer 7 centimètres cubes de la liqueur normale de glucose, le titre de cette liqueur étant: 21 centimètres cubes correspondant à $0^{gr}.0320$ de cuivre pur, 7 centimètres cubes correspondraient à :

$$21 \text{ centimètres cubes} : 0^{gr}.0320 :: 7 \text{ centimètres cubes} : x,$$
$$x = 0^{gr}.0100 \text{ de cuivre dans 20 centimètres cubes;}$$

et 200 centimètres cubes de liqueur cuprique contiendraient :

$$20 \text{ centimètres cubes} : 0^{gr}.0100 :: 200 \text{ centimètres cubes} : x,$$
$$x = 0^{gr}.100 \text{ de cuivre dans 200 centimètres cubes.}$$

En rapportant ce poids à celui du minerai, $0^{gr}.500$, pris en essai, on aurait, pour 100 de ce minerai :

$$0^{gr}.500 : 0^{gr}.100 :: 100 : x,$$
$$x = 20 \text{ pour 100 de cuivre.}$$

3° *Dosage du cuivre dans les laitons et les bronzes.*

Pour faire l'analyse quantitative du cuivre contenu dans un bronze ou un laiton, on en attaque un poids déterminé par l'acide nitrique; l'étain est séparé à l'état d'acide stannique, comme à l'ordinaire. Si l'alliage contient du fer, on le précipite par l'ammoniaque. Après évaporation de l'ammoniaque, on sépare le cuivre de sa combinaison avec l'acide nitrique par les alcalis, et on transforme le deutoxyde obtenu en tartrate alcalino-cuprique en observant les précautions énumérées plus haut, et on détermine le cuivre en suivant la même marche que pour l'analyse des minerais.

3° *Dosage du cuivre dans les alliages monétaires.*

Pour déterminer par ma méthode volumétrique le cuivre d'un alliage d'argent et de cuivre, je procède de la manière suivante :

Je fais l'attaque d'un poids déterminé par l'acide nitrique. Après dissolution des deux métaux, je les précipite à l'état d'oxyde par un excès de potasse ou de soude.

Je sépare l'oxyde d'argent du deutoxyde de cuivre en traitant ces deux oxydes par le tartrate neutre de soude ou de potasse, additionné d'un excès de soude ou de potasse caustiques dans les proportions indiquées plus haut.

Le deutoxyde de cuivre est seul dissous; on lave par décantation l'oxyde d'argent resté insoluble et on réunit toutes les liqueurs de tartrate alcalino-cuprique; on complète le volume de façon à obtenir, par exemple, 200 centimètres cubes, dont on prélève 20 centimètres cubes pour faire l'essai.

Supposons que la prise d'essai ait été de $2^{gr}.50$ d'alliage, et que, pour décolorer 20 centimètres cubes de tartrate double, il ait fallu 17 centimètres cubes de liqueur normale glucosique; le titre de cette liqueur étant 21 centimètres cubes, correspondant à $0^{gr}.0320$ de cuivre pur, 17 centimètres cubes correspondraient à l'équation suivante :

21 centimètres cubes : $0^{gr}.0320$ :: 17 centimètres cubes : x,

$x = 0^{gr}.025$ de cuivre pour 20 centimètres cubes de tartrate alcalino-cuprique.

Pour 200 centimètres cubes, ou le volume entier, on aura :

20 centimètres cubes : $0^{gr}.025$ :: 200 centimètres cubes : x,

$x = 0^{gr}.250$ de cuivre.

Comme j'ai pris $2^{gr}.50$ d'alliage ; pour savoir quel est son titre, je pose l'équation suivante :

$2^{gr}.50 : 0^{gr}.250 :: 1000 : x.$

$x = 100.$

L'alliage sera donc au titre de $^{900}/_{1000}$ millième.

L'oxyde d'argent resté insoluble est repris par l'acide nitrique, et on en détermine la proportion par la méthode volumétrique de Gay-Lussac, avec une dissolution normale de chlorure de sodium, si on exécute par la coupellation de l'alliage.

Pour le dosage du cuivre dans un alliage d'or et de cuivre, on ne suit pas la même marche que dans les alliages d'argent.

L'attaque se faisant avec l'eau régale, l'or et le cuivre se trouvent à l'état de chlorures.

L'or est séparé, comme à l'ordinaire, par l'acide oxalique. Le cuivre resté à l'état de chlorure est précipité par la potasse ou la soude ; mais comme l'oxyde qui se précipite est du protoxyde de cuivre, et qu'il est insoluble dans les tartrates neutres, même en présence d'un excès d'alcali, les deutoxydes hydratés et anhydres seuls s'y dissolvant, on reprend le protoxyde de cuivre par l'acide nitrique et on fait subir au nitrate de cuivre les différentes modifications que nous avons énumérées pour le transformer en tartrate alcalino-cuprique.

4° Dosage du cuivre dans les recherches de toxicologie.

Cette nouvelle méthode de dosage du cuivre par les liqueurs titrées n'a pas seulement l'avantage d'une exécution très-rapide, elle permet encore de déterminer avec la plus grande exactitude de très-petites quantités de cuivre. Ainsi, il m'a été possible de doser exactement $0^{gr}.0001$ dix-millième de cuivre.

Elle sera donc d'un grand secours dans les recherches toujours si délicates de toxicologie et de chimie légale, et, en général, toutes les fois qu'il s'agira de déterminer rapidement les plus petites proportions de cuivre.

Voici un tableau comparatif de différents dosages de cuivre, faits par la méthode ordinaire, en précipitant le cuivre par la potasse à l'état de deutoxyde, et par la méthode volumétrique dont je viens de donner la description et qui démontre quel degré de confiance on peut avoir en son exactitude.

	Analyse du cuivre à l'état de deutoxyde précipité par la potasse. (En centièmes.)	Analyse du cuivre par une dissolution titrée de glucose. (En centièmes.)
Bronze.....	80.28	80.35
Laiton.....	60.80	61.10
Cuivre pyriteux.....	19.09	20.00
Cuivre gris.....	45.00	45.21
Cuivre panaché.....	56.28	56.30

N. B. — Ces analyses ont été faites en prenant de préférence, pour dissolvant du deutoxyde de cuivre, le tartrate neutre de soude additionné d'un excès de soude ; le tartrate neutre de potasse dissolvant moins bien le deutoxyde.

FAITS DIVERS.

Événement survenu dans l'usine Poirrier.

Bien que tous les journaux aient parlé de l'accident survenu dans cette usine, tant de versions différentes se sont produites à ce sujet, que nous pensons être agréable à nos lecteurs en leur racontant simplement, et comme renseigné aux meilleures sources, les faits tels qu'ils se sont passés.

L'usine Poirrier, spécialement consacrée à la fabrication des couleurs d'aniline, est située à Saint-Denis, où elle existe depuis un grand nombre d'années.

Or, c'était dans cette usine qu'avait lieu, le 19 novembre 1874, à six heures et demie du matin, cette explosion que Paris entendit à son réveil. Ce lamentable événement était la conséquence de l'imprudence de deux malheureux ouvriers, qui mettaient le feu à une certaine quantité de nitrate de méthyle. Ordre était donné de ne jamais commencer le travail avant le jour et surtout de ne point pénétrer dans l'atelier avec une lumière. Mais ces deux hommes, voulant débarrasser le réservoir où était l'opération de la veille, mirent le contenu en touries avant l'heure indiquée et eurent l'idée funeste d'approcher une lanterne marine de l'orifice du réservoir qu'ils avaient découvert.

L'incendie était déclaré. Malheureusement leurs cris : « au feu, au secours, » ne pouvaient empêcher la terrible explosion dont cet incendie était le prélude, et quelques instants après, tout le liquide enflammé et échauffé par ce commencement de feu donnait lieu à la puissante détonation.

Dans cet atelier, se trouvaient environ 200 kilos de nitrate de méthyle fabriqués la veille, et dans les magasins ou ateliers environnants trois fois autant, soit en réserve, soit déjà en œuvre pour la transformation du violet en vert. D'autres matières inflammables, benzine, esprit de bois aussi en traitement ou emmagasinés dans ces bâtiments aggravèrent cet incendie et rendirent l'explosion plus terrible. Il est inexact d'attribuer cet accident à la mise en marche d'appareils surchauffés (1) ou autres qui ne se trouvent pas dans l'atelier où le feu a pris. L'opération du jour n'était même pas commencée. L'heure matinale, six heures et demie, l'indique assez, le travail ne commençant qu'après six heures. On sait en outre que le nitrate de méthyle ne se fabrique pas en vases clos. L'excès de zèle des deux malheureux, voulant hâter le travail et pénétrant avec une lumière, est la seule cause de l'événement dont ils ont été les premières victimes. C'est du reste ce qu'a témoigné lui-même l'un des deux auteurs encore survivant, duquel on tient les détails.

Le premier moment de stupeur passé, l'incendie fut rapidement attaqué et n'eut que peu de durée.

Les résultats de l'explosion, quoique terribles, ont été, comme c'est l'habitude du public, le sujet de beaucoup d'exagérations au premier moment. Maintenant que le calme est revenu, l'événement beaucoup trop surfait est réduit à ses justes proportions et la vérité commence à se faire jour. Les conséquences de cette triste journée furent : deux morts, parmi lesquels le porteur de la lanterne ; deux hommes blessés sérieusement, dont l'un a assisté, comme nous le disions plus haut, à l'accident causé par la lanterne, et qu'on pourra peut-être sauver : Six autres, blessés moins gravement, et quelques contusionnés, qui n'ont même pas eu a garder la chambre. Enfin au dehors quelques blessures légères.

Comme dégâts matériels à l'usine : destruction du bâtiment où se faisait le nitrate de méthyle et des ateliers adjacents; affaissement de toits dans ceux plus éloignés. Dans la ville, aux environs immédiats : bris de tuiles, de vitres et de portes, constituant des dommages sérieux mais exagérés par les racontars des journaux.

Si le malheur n'a pas été plus grand, c'est en partie au système de construction qu'on le doit, à ce mode attaqué si peu scientifiquement par des gens étrangers à l'industrie. Plus les dangers d'explosion sont grands, plus les bâtisses doivent être en effet légères; c'est une règle établie et bien connue. Les fortes constructions fournissent des projectiles, tandis que les bâtisses légères retombent en poussière. C'est là un fait élémentaire.

On le doit aussi en partie à l'isolement de ces bâtiments dans l'usine, au loin de toute habitation et à l'écart, précaution d'isolement par suite de laquelle la reprise des travaux a été

(1) L'abbé Moigno dit, dans ses *Mondes*, que « à 1 kilomètre de la maison qu'il habite à Saint-Denis, une cornue contenant du nitrate de méthyle, chauffé à une haute température, sous une forte pression, et destiné à la préparation d'un vert nouveau, éclata tout à coup, etc., etc. » ; puis, sans s'en soucier le moins du monde, il ne tarde pas à se démentir quelques lignes plus bas, en écrivant que « le terrible accident est dû, dit-on, à l'imprudence d'un ouvrier qui, malgré les défenses les plus formelles, est entré dans le hangar avec une lampe à la main ». Cher abbé ! il ne faut pas être si léger dans de pareilles circonstances, car on passe alors pour ne pas comprendre l'importance de ce que l'on écrit. Dr Q.

possible dans les ateliers de fabrication des matières colorantes proprement dites pour les nombreux ouvriers de cette industrie intéressante, l'annexe seule des produits chimiques ayant été détruite.

A ces précautions de légèreté dans les bâtisses et d'isolement se joignaient toutes celles imaginables. Il n'y avait aucun foyer dans les ateliers; le chauffage se faisait au bain-marie avec de l'eau portée à la température voulue par un barbotteur à vapeur et à air libre; pas d'éclairage artificiel et *travail de jour seulement*. Aussi cette fabrication n'a-t-elle jamais donné un seul accident jusqu'alors.

Dans de semblables conditions, pareille catastrophe ne pouvait être prévue. Le nitrate de méthyle, bien qu'inflammable, n'était indiqué que comme détonant à 130 degrés, et on ne croyait pas à une telle puissance d'action. On était loin de songer à la comparer aux effets destructeurs de la nitroglycérine. Et si l'on savait que les éthers nitriques des glycols sont de décomposition facile, on considérait comme beaucoup moins explosibles et plus maniables ceux des alcools monoatomiques, surtout au fur et à mesure qu'on se rapprochait des premiers termes de la série grasse. Le nitrate de méthyle, composé nitré du premier terme lui-même de cette série alcoolique, c'est-à-dire le moins carburé, était donc regardé entre tous comme parfaitement utilisable.

Cet agent, le nitrate de méthyle, anciennement inconnu dans l'industrie, ne l'y était ni plus ni moins que l'iode et tant d'autres produits chimiques. L'iode y prit cependant droit de cité, mais son emploi pour la fabrication des matières colorantes fut tel que son prix s'éleva rapidement de 20 à 100 francs le kilogramme, si bien que les falsificateurs étendirent leur genre de commerce, même jusqu'aux produits pharmaceutiques (1). Dans de telles conditions, l'industrie chercha alors un autre agent pouvant remplacer l'iode avec avantage, et, après de nombreuses recherches, on constata que le nitrate de méthyle présentait seul les conditions désirables.

Ce produit, donnant des prix de revient de beaucoup inférieurs aux anciens pour le *vert lumière*, à l'obtention duquel le nitrate de méthyle sert par son action sur le violet de Paris, permettait, en effet, la vulgarisation de cette couleur par suite de l'abaissement de prix. En outre, il ne fut pas possible de trouver un autre corps qui pût marcher de pair avec cet éther comme perfection de résultats. Tous faits qui furent cause que les fabricants (2) étrangers ont adopté aussi ce procédé à l'exclusion de tout autre.

Il est donc impossible de songer à la suppression de cet agent, à moins de renoncer en France à la production des matières colorantes et de nous rendre tributaires de l'étranger.

La publicité donnée dans ces derniers temps à ce procédé, soit dans les ouvrages scientifiques, soit par des débats publics, établit d'ailleurs, d'une manière notoire, que la mise en œuvre de cet agent n'était pas chose inconnue. Un malheur seul l'a mis en relief.

Quant aux dangers qu'offrent les usines en général, rappelons que les industriels s'établissent rarement dans les villes; les terrains y sont trop chers; et qu'au contraire, une usine est souvent l'origine d'un village, car les salaires des ouvriers sont un appât pour les petits commerces et les appellent à elles.

De plus, toutes les industries, à proprement parler, sont dangereuses. Qui dit travail, implique l'idée de force motrice. Or, les générateurs à vapeur, les turbines sont des dangers constants et inhérents aux usines, et partant de ce fait toutes les usines seraient à déplacer.

Enfin, qui peut prévoir l'avenir de chaque industrie? Telle aujourd'hui anodine et inoffensive, se montre demain dangereuse, menaçante par ses progrès. Celle des matières colorantes extraites du goudron de houille en est un exemple.

La conclusion, pour ce qui est spécial à M. Poirrier, est donc de multiplier encore les précautions et de les faire grandir avec l'apparence du danger, de s'isoler davantage pour la fabrication du nitrate de méthyle et de fractionner les opérations afin de diminuer les dangers.

Ne terminons pas cet article sans rendre hommage à l'humanité, au dévouement et surtout

(1) Ces faits ont constitué de nombreux et sérieux ennuis pour la médecine, et ont été des causes d'insuccès très-regrettables pour la santé publique.

(2) Tillmann, Kalle, Geigy, Meister Lucius et d'autres.

à la générosité déployés, en cette circonstance, par le malheureux propriétaire de cette usine.

Complétement innocent dans la cause de cet accident, M. Poirrier, qui, par tempérament, est un véritable père pour ses ouvriers, et les a toujours considérés comme ses amis, s'est surpassé encore en cette circonstance. Aussi, ses nombreux ouvriers et une grande partie des fabricants de Saint-Denis ont-ils protesté en masse contre des accusations mensongères, le représentant comme avide et en partie cause de ce malheur. Mais ceux qui ont formulé de pareilles attaques sont depuis longtemps connus comme âpres au gain et prompts à exploiter aussi bien les malheurs privés que les hontes qui affligent les familles, et la presse tout entière, par l'intérêt et les éloges désintéressés qu'elle a rendus au vaillant et célèbre manufacturier, l'a plus que vengé de cette attaque malsaine et exceptionnelle. Dr Q.

Réclamation de M. Cuzent

AU SUJET DE L'HISTORIQUE DE LA DÉCOUVERTE DE LA KAWAHINE.

A la page 920 du numéro d'octobre 1874 de votre journal, nous écrit M. Cuzent, MM. Em. Nötting et Ad. Kopp font un historique de la découverte de la kawahine où se trouvent des erreurs de date au sujet des inventeurs.

Permettez-moi de les rectifier :

« M. Morson s'est occupé du kawa, en 1844, à Londres. Mais il n'a fait qu'entrevoir le principe cristallin de cette plante ; il ne lui a point donné de nom, ne l'a pas isolé et n'en a pas déterminé la nature, pas plus que les caractères chimiques, ni les propriétés.

M. Cuzent, qui ignorait les travaux de M. Morson, a découvert et isolé le principe cristallin du kawa, en Océanie, dès 1854, alors qu'il était chargé du service pharmaceutique de l'hôpital maritime de Taïti (de 1854 à 1858 inclusivement).

Or, le *Messager de Taïti* du 10 avril, journal officiel du gouvernement français, a publié en 1857 les travaux de M. Cuzent sur le kawa et sur le principe cristallin de ce *piper*, principe auquel M. Cuzent a tenu d'appliquer le nom de kawahine, de préférence à celui de mathysticine, et cela dans le but de perpétuer le souvenir de la boisson enivrante que les Océaniens confectionnent avec la racine du *piper mathysticum* ou kawa.

Voilà donc la priorité de M. Cuzent établie d'une façon irrécusable !

Ce n'est qu'en 1860, c'est-à-dire *trois ans après* la publication de M. Cuzent, que, s'inspirant des travaux de ce chimiste, M. Gobley, en collaboration du docteur O'Rorke, a publié, dans le numéro de janvier 1860 du *Journal de chimie et de pharmacie*, son étude sur le kawa.

Les faits qui précèdent ont été exposés et démontrés, avec pièces à l'appui, par M. Cuzent, à la Société de pharmacie de Paris, etc., etc. »

BREVETS D'INVENTION.

MÉMOIRE DESCRIPTIF à l'appui d'une demande de brevet d'invention (1) **de quinze années, pour la PRÉPARATION DE MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DE L'ANTHRACÈNE.**

Par M. F. DE LALANDE.

La garance renferme diverses matières colorantes, dont les principales, les plus importantes, sont l'alizarine et la purpurine. L'une d'elles, l'alizarine, a déjà été obtenue artificiellement au moyen de l'anthracène ; c'est la préparation de l'autre matière colorante, la purpurine, qui fait l'objet du présent brevet.

D'après mes recherches, la purpurine peut être considérée comme dérivant de l'anthracène, et on peut l'obtenir par les opérations suivantes :

1° Transformation de l'anthracène en alizarine ;

(1) Sous le n° 104146, en date du 6 juillet 1874.

2° Transformation de l'alizarine en purpurine.

La première opération étant connue et appliquée industriellement, je décrirai seulement la seconde.

TRANSFORMATION DE L'ALIZARINE EN PURPURINE.

Elle s'opère sous l'action des agents oxydants.

Première méthode. — On fait un mélange de :

Alizarine pulvérisée et desséchée.....	100 parties.
Acide arsénique desséché.....	50 à 100 parties.
Acide sulfurique à 66° Baumé.....	800 à 1000 parties.

On élève peu à peu la température du mélange jusque vers 120 ou 150 degrés, en remuant continuellement. On arrête l'opération lorsqu'une goutte du mélange se dissout dans la potasse ou la soude étendues avec une couleur rouge groseille. L'opération peut être conduite plus ou moins rapidement et arrêtée à un moment quelconque, de manière à obtenir une transformation plus ou moins complète de l'alizarine en purpurine.

La masse est alors versée en mince filet et en agitant dans 20 à 30 fois son volume d'eau ; on porte le tout à l'ébullition pendant quelques minutes, et, après refroidissement, on recueille la matière colorante précipitée sur un filtre et on la lave avec soin. La matière ainsi préparée contient une grande quantité de purpurine et peut être employée sous l'état où elle se trouve ou après purification, seule ou mélangée à l'alizarine.

Deuxième méthode. — On fait un mélange de :

Alizarine desséchée et pulvérisée.....	100 parties.
Peroxyde de manganèse pulvérisé.....	50 à 100 parties.
Acide sulfurique à 66° Baumé.....	800 à 1000 parties.

La réaction peut s'opérer à froid, ou à une température de 120 ou 150 degrés, plus ou moins rapidement, suivant l'état plus ou moins compact et divisé du peroxyde de manganèse. Lorsqu'on la juge terminée, on verse la masse dans l'eau et on la traite comme précédemment.

En résumé :

Considérant que la purpurine n'a jamais été obtenue artificiellement ;

Que le caractère essentiel de la présente découverte réside non dans l'emploi de tel ou tel mode d'oxydation (dont je pourrais citer un certain nombre moins bons que ceux que j'ai indiqués), mais dans le fait nouveau de la production artificielle de cette matière colorante,

Je revendique comme ma propriété :

1° D'une manière générale, le droit exclusif de fabriquer la purpurine en employant comme matière première l'anthracène ou l'alizarine artificielle ou naturelle ;

2° En particulier, la transformation de l'alizarine en purpurine sous l'influence des corps oxydants quels qu'ils soient.

F. DE LALANDE,
Rue d'Enfer, n° 22.

Paris, le 6 juillet 1874.

PUBLICATIONS NOUVELLES.

Les comètes ; par AMÉDÉE GUILLEMIN. — Ouvrage illustré par MM. RAPHAEL, PH. BENOIST et E. GUILLEMIN, de 78 figures insérées dans le texte et de 11 grandes planches tirées à part. — 1 vol. gr. in-8°, de 470 pages sur papier splendide. — Prix : 10 francs. — Librairie HACHETTE et COMP., boulevard Saint-Germain, 79, à Paris.

Ce magnifique volume de l'auteur du *Ciel*, et destiné au même succès, est divisé en quinze chapitres dont nous allons donner les titres :

I. Croyances et superstitions relatives aux comètes. — II. L'astronomie cométaire de l'antiquité jusqu'à Newton. — III. Mouvements et orbites des comètes. — IV et V. Les comètes périodiques. — VI. Le monde des comètes et les systèmes cométaires. — VII. Constitution physique et chimique des comètes. — VIII. Transformations physiques des comètes. —

IX. Masse et densité des comètes. — X. La lumière des comètes. — XI. Théorie des phénomènes cométaires. — XII. Les comètes et les étoiles filantes. — XIII. Les comètes et la terre. — XIV. Des influences physiques des comètes. — XV. Quelques questions sur les comètes.

Petite encyclopédie populaire; par M. Amédée Guillemin, — Petits volumes in-12 illustrés de nombreuses gravures. — Ont paru : La lune. — Le soleil. — La lumière et les couleurs. — 3 volumes à 1 fr. 25 c. chaque volume. — Librairie Hachette et Comp., boulevard Saint-Germain, 79, à Paris.

Bibliothèque des merveilles, viennent de paraître, à la librairie Hachete et Comp., boulevard Saint-Germain, 79, à Paris :

Les fossiles; par M. Gaston Tissandier. — Ouvrage illustré de 133 vignettes dessinées sur bois. — In-12 de 330 pages. — Prix : 2 francs.

Cet ouvrage est divisé en dix chapitres dont voici les titres : La science des fossiles. — Les premiers âges. — Les forêts houillères. — L'âge des reptiles. — L'âge des mammifères. — L'âge moderne. — L'homme fossile. — Les fossiles dans les temps historiques. — L'histoire de la terre. — Les épaves de l'organisme.

L'amour maternel chez les animaux; par M. Ernest Menault. — Ouvrage illustré de 78 vignettes. — In-12 de 311 pages. — Prix : 2 francs. — Librairie Hachette et Comp., boulevard Saint-Germain, 79, à Paris.

L'amour maternel chez les insectes. — Les poissons. — Les oiseaux. — La ponte et la couvée. — Les petits. — Les mammifères. — Les carnivores. — Les quadrumanes.

Traité de la conservation des bois, des substances alimentaires et de diverses matières organiques. — Étude chimique de leur altération et des moyens de la prévenir. — Théories émises et procédés de conservation appliqués depuis les temps anciens jusqu'à nos jours ; par M. Maxime Paulet, chimiste. — 1 vol. grand in-8° raisin. — Prix : 9 francs.

Cet ouvrage comble une lacune importante dans la chimie technologique. Quelques-uns des procédés actuellement appliqués à la conservation des bois et des autres matières organiques sont bien connus ; mais on ignore l'ensemble des procédés conservateurs, et on ignore surtout ceux qui ont été antérieurement proposés ou appliqués.

Indiquer les évolutions des théories et l'application des moyens conservateurs aux diverses époques ; signaler les connaissances des anciens à ce sujet, tout en laissant la plus grande place aux théories et aux applications contemporaines ; tel est, en quelques mots, l'objet principal et le but nouveau que s'est proposé l'auteur du Traité.

Ce Traité s'adresse plus particulièrement aux Administrateurs de chemins de fer, aux Ingénieurs et aux Chimistes. La Marine, l'Administration télégraphique, l'Industrie des conserves alimentaires, etc., puiseront aussi, dans les indications produites, des renseignements fort utiles.

Les 15e et 16e séries des **Merveilles de l'Industrie**, ou *Description des principales industries modernes*, par M. Louis Figuier, qui viennent de paraître à la librairie Furne et Jouvet, sont consacrées à l'*Industrie du tannage*, et renferment la description des procédés actuellement suivis pour la fabrication des cuirs. Des figures représentent les machines et appareils en usage dans les tanneries et les animaux qui fournissent les peaux.

Nouveau Traité de matière médicale, de thérapeutique et de pharmacie vétérinaires, suivi : 1° d'un Abrégé de toxicologie vétérinaire ; 2° de notions sur la pharmacie légale vétérinaire ; 3° d'un formulaire raisonné, magistral et officinal ; 4° d'un Mémorial général de thérapeutique ; par M. F. Tabourin, professeur de physique, chimie, toxicologie, matière médicale et pharmacie, à l'École vétérinaire de Lyon, membre de plusieurs Sociétés savantes et chevalier de la Légion d'honneur. — 3e édition, revue,

corrigée et augmentée. — 2 vol. in-8°, de plus de 800 pages. — Prix de chaque volume : 8 fr. — Le premier volume seul a paru, mais le second ne tardera pas à suivre. — Chez M. P. Asselin, libraire-éditeur, successeur de Béchet jeune et Labé, place de l'École-de-Médecine, à Paris.

Nouveau Dictionnaire des falsifications et des altérations des aliments, des médicaments et de quelques produits employés dans les arts, l'industrie et l'économie domestique. Exposé des moyens scientifiques et pratiques d'en reconnaître le degré de pureté, l'état de conservation, de constater les fraudes dont ils sont l'objet ; par M. J. Léon Soubeiran, professeur à l'École supérieure de pharmacie de Montpellier. — 1 vol. in 8°, de 634 pages, avec 218 figures sur bois intercalées dans le texte. — Prix, cartonné : 10 fr. Chez MM. J. Baillière et fils, rue Hautefeuille, 19, à Paris.

Manuel d'analyse qualitative et quantitative au chalumeau ; par M. H.-B. Cornwall, d'après les travaux de J.-B. Caswell, Dana, Berzélius, Plattner, Richter, Kobell, etc. Traduit de la seconde édition américaine ; par M. J. Thoulet. — 1 vol. grand in-8°, de 668 pages, cartonné à l'anglaise. — Prix : 25 fr. — Librairie de M. Dunod, éditeur, quai des Grands-Augustins, 48.

Ce volume a été présenté à l'Académie des sciences avec de grands éloges.

Histoire des mathématiques, depuis leurs origines jusqu'au commencement du XIXe siècle ; par M. Ferdinand Hoefer. — 1 vol. in-12, de plus de 600 pages. — Prix : 4 fr. Chez MM. Hachette et Comp., 79, boulevard Saint-Germain, à Paris.

Ce volume fait suite et vient compléter les précédents Traités de l'auteur sur les sciences. Ont paru précédemment à la même librairie : 1° l'*Histoire de la physique et de la chimie* ; 2° l'*Histoire de la botanique, de la minéralogie et de la géologie* ; 3° l'*Histoire de la zoologie* ; 4° l'*Histoire de l'astronomie.*

Le prix de chacun de ces volumes est également de 4 francs.

Essai sur une manière de représenter les quantités imaginaires dans les constructions géométriques ; par M. R. Argand. — 2e édition, précédée d'une Préface ; par M. J. Houel. — Petit vol. in-8°, de 126 pages, papier vélin très-fort ; édition de luxe, avec figures dans le texte. — Prix : 5 francs. — Chez M. Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55, à Paris.

Les mines dans la guerre de campagne. Exposé des divers procédés d'inflammation des mines et des pétards de rupture. Emploi de préparations pyrotechniques et emploi de l'électricité ; par M. A. Picardat, capitaine au 3e régiment du génie. — 1 vol. in-18, de 162 pages. — Prix : 2 fr. 50 c. — Chez M. Gauthier-Villars.

Études et lectures sur l'astronomie ; par M. Camille Flammarion, astronome, membre de plusieurs Académies. — 1 vol. in-18, de 320 pages, avec figures dans le texte. Prix : 2 fr. 50 c.

Ce volume, pour 1874, est le cinquième de la collection.

De l'influence des lois sur la répartition des richesses ; par M. T.-N. Benard. Ouvrage précédé d'une Notice sur la vie et les ouvrages de Bénard ; par M. Ménier. — 1 vol. in-8°, de 272 pages. — Prix : 3 francs. — Chez M. Guillaumin et Comp., rue Richelieu, 14.

FIN DU TOME XVI DE LA COLLECTION, FORMANT LE TOME IV DE LA 3me SÉRIE.

Le Propriétaire-Gérant : Dr QUESNEVILLE.

49222 Paris. — Typographie de Vve RENOU, MAULDE, et COCK, rue de Rivoli, 144.

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 099422070